Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2102095 C 2008/08/19

(11)(21) 2 102 095

(12) BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT

(13) C

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1993/03/02
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1993/09/16
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2008/08/19
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1993/10/29
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1993/000207
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1993/017659
(30) Priorité/Priority: 1992/03/03 (FR92/02532)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *A61K 8/67* (2006.01), *A61K 8/49* (2006.01), *A61K 8/72* (2006.01), *A61Q 11/00* (2006.01), *A61Q 17/04* (2006.01), *A61Q 19/00* (2006.01), *A61Q 5/00* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
HANSENNE, ISABELLE, FR;
FORESTIER, SERGE, FR;
N'GUYEN, QUANG LAN, FR

(73) Propriétaire/Owner:
L'OREAL, FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE CONTENANT DES PIGMENTS MELANIQUES EN ASSOCIATION AVEC CERTAINS TOCOPHEROLS, ET PROCEDE DE PROTECTION DE LA PEAU, DES CHEVEUX, DES MUQUEUSES ET DES COMPOSITIONS COSMETIQUES

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION CONTAINING MELANIN PIGMENTS ASSOCIATED WITH SOME TOCOPHEROLS, AND PROCESS FOR THE PROTECTION OF SKIN, HAIR, MUCOSAE AND COSMETIC COMPOSITIONS

(57) Abrégé/Abstract:
L'invention concerne une composition cosmétique contenant dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un tocophérol choisi parmi l'α-tocophérol, le β-tocophérol, le γ-tocophérol et le δ-tocophérol ainsi que leurs isomères, en association avec au moins un pigment mélanique dérivé de sources naturelles ou synthétiques. La composition selon l'invention est utile pour la protection de l'épiderme humain, des muqueuses et des cheveux contre les radicaux libres.

2102095

PRÉCIS

L'invention concerne une composition cosmétique contenant dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un tocophérol choisi parmi l'α-tocophérol, le β-tocophérol, le γ-tocophérol et le δ-tocophérol ainsi que leurs isomères, en association avec au moins un pigment mélanique dérivé de sources naturelles ou synthétiques. La composition selon l'invention est utile pour la protection de l'épiderme humain, des muqueuses et des cheveux contre les radicaux libres.

La présente invention concerne une composition cosmétique renfermant des pigments mélaniques en association avec certains tocophérols, visant notamment la protection de l'épiderme humain, des muqueuses et des cheveux contre les radicaux libres ainsi qu'un procédé de protection de l'épiderme humain, des muqueuses et des cheveux et des compositions cosmétiques contre ces radicaux.

Le rayonnement solaire, la chaleur, la pollution atmosphérique et notamment les fumées et le tabac sont connus pour entraîner la formation de radicaux libres. Ces radicaux libres amorcent des réaction de dégradation des lipides, protéines, acides nucléiques qui sont présents notamment dans la peau, les muqueuses et les cheveux. De plus, les compositions cosmétiques comportent des constituants sensibles aux radicaux libres et notamment des lipides.

Il est donc apparu particulièrement important de protéger la peau, les muqueuses, et les cheveux de ces radicaux libres.

La vitamine E est un antioxydant connu pour protéger les phospholipides de la membrane cellulaire (J.B. CHAZAN et M. SZULC - Radicaux Libres et Vitamine E - Cah. Nutr. Diet. 1987 - XXII - 1 - pages 66-76) et ses propriétés en tant qu'agents antiradicaux libres (ARL) sont connues.

Par ailleurs, certains pigments mélaniques ont déjà été utilisés dans des compositions cosmétiques pour la protection de l'épiderme humain contre les UV, le maquillage de la peau, des cils et des sourcils ou encore la coloration des cheveux où leur rôle protecteur vis-à-vis du rayonnement solaire a été établi.

La Demanderesse a découvert de façon surprenante que l'association de pigments mélaniques avec certains toco-

phérols, dans une composition cosmétique, permet d'obtenir de très bons résultats en termes d'activité antiradicaux libres. L'activité antiradicaux libres de l'association est en effet plus active que chacun des composants, la vitamine E d'une part ou les pigments mélaniques d'autre part, quand ceux-ci sont pris séparément, pour des concentrations comparables.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique comprenant l'association de certains tocophérols avec au moins un pigment mélanique, dans un support cosmétiquement acceptable.

Les tocophérols selon l'invention sont choisis parmi l'α-tocophérol, le β-tocophérol, le γ-tocophérol et le δ-tocophérol ainsi que leurs isomères. L'α-tocophérol, préféré selon l'invention, est la vitamine E. Il existe sous les forme D-α-tocophérol, L-α-tocophérol et DL-α-tocophérol. Du DL-α-tocophérol est commercialisé notamment par la société HOFFMANN LA ROCHE. Un mélange d'-α-tocophérol, de β-tocophérol, de γ-tocophérol et de δ-tocophérol dans un rapport 25/25/25/25 dissous dans de l'huile de soja à 50% est commercialisé sous la marque de commerce TOCOPHEROL CONCENTRAT NATUREL par la société ROSSOW.

L'activité antiradicaux libres, améliorée pour l'association selon l'invention par rapport à l'activité de la vitamine E d'une part ou celle des pigments mélaniques d'autre part, a été mise en évidence par la méthode "Head Space" (N-GUYEN QL et coll. Symposium of AFECG-SFC, Bordeaux mai 1984, p. 358-359, Evaluation de l'oxydation aldéhydique dans les produits cosmétiques; WARNER K et Coll. Journal Of Food Science- 1974 V39- p 761-765, Pentane formation and rancidity in vegetable oils). Cette méthode permet d'évaluer

le pourcentage d'inhibition de l'oxydation de la vitamine F, elle-même très oxydable, par le produit à tester.

Les pigments mélaniques ont un diamètre moyen compris de préférence entre 10 nm et 50 000 nm, et en particulier entre 30 nm et 20 000 nm.

Le (ou les) pigment(s) mélanique(s) sont dérivés de sources naturelles ou synthétiques et peuvent être obtenus (A) par oxydation d'au moins un composé indolique, (B) par polymérisation oxydante ou enzymatique de précurseurs mélaniques, (C) par extraction de la mélanine à partir de substances naturelles en contenant ou (D) par culture de microorganismes produisant de la mélanine.

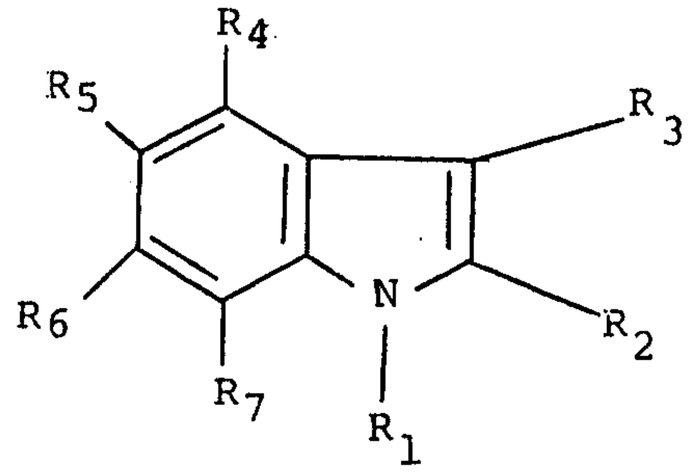
Les tocophérols de l'invention sont avantageusement présents dans la composition cosmétique selon l'invention, seuls ou en mélange, à une concentration comprise entre 0,02 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence entre 0,02 % et 6 % en poids.

Les pigments mélaniques sont avantageusement présents dans la composition cosmétique selon l'invention à une concentration comprise entre 0,001 et 2 % en poids, de préférence entre 0,005 et 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Le rapport pondéral tocophérol/pigment mélanique peut être prévu entre 0,1 et 100, de préférence 0,5 à 50.

Selon l'invention, les pigments peuvent être choisis parmi les pigments mélaniques obtenus par oxydation d'un composé indolique, par polymérisation oxydante ou enzymatique de précurseurs mélaniques, par extraction de la mélanine de substances naturelles ou par culture de microorganismes produisant de la mélanine.

Les pigments mélaniques peuvent, en premier lieu, être obtenus par oxydation d'au moins un composé indolique choisi notamment parmi ceux répondant à la formule (I):



(I)

dans laquelle:

R_1 et R_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4, un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy (C_1-C_4)-carbonyle;

R_4 et R_7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle en C_1-C_4, un groupe amino, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe acyl (C_2-C_4)-oxy ou un groupe acyl (C_2-C_4)-amino;

R_5 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe alkyle en C_1-C_4, un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe acyl (C_2-C_{14})-oxy, un groupe acyl (C_2-C_4)-amino ou un groupe triméthylsilyloxy;

R_6 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe amino, un groupe acyl (C_2-C_4)-oxy, un groupe acyl (C_2-C_4)-amino, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe hydroxyalkyl (C_2-C_4)-amino; ou bien

R_5 et R_6 forment, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle méthylènedioxy éventuellement substitué par un groupement alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, ou un cycle carbonyldioxy;

sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représentent un groupement OZ ou NHR_0, l'un au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant NHR_0 et deux au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant OZ et, dans le cas où Z représente un atome d'hydrogène, les deux groupes OH sont dans les positions 5 et 6, et au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un atome d'hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux représente un atome d'hydrogène, un seul radical parmi les radicaux R_4 à R_7 représente alors NHR_0 ou OZ, les autres radicaux représentant un groupe alkyle en C_1-C_4, le radical R_0 du groupement NHR_0 désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_4 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4, et le radical Z du groupement OZ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_{14}, un groupe alkyle en C_1-C_4, ou un groupe triméthylsilyle,

ou de l'un de ses sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

Les composés indoliques de formule (I) ci-dessus sont choisis, de préférence, parmi le 4-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 4-hydroxy-5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 2-carboxy 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxyindole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le N-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy N-méthylindole, le 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-éthoxy N-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy

2,3-diméthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 7-hydroxy 3-méthylindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 5-hydroxy 3-méthylindole, le 5-acétoxy 6-hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le 6-N-β-hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6-β-hydroxyéthylaminoindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino 2,3,4,5-tétraméthylindole, le 6-amino 2,3,4-triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino 2,3,6-triméthylindole, le 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole, le 5,6-diméthoxyindole, le 5,6-méthylènedioxyindole, le 5,6-triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole, le 5,6-dibenzyloxyindole, et les sels d'addition de ces composés.

Le 5,6-dihydroxyindole est particulièrement préféré.

L'oxydation du composé indolique de formule (I) peut s'effectuer en milieu aqueux ou eau-solvant(s), à l'air, en présence ou non d'un agent alcalin et/ou d'un catalyseur métallique d'oxydation tel que par exemple, l'ion cuivrique.

Le milieu réactionnel est, de préférence, constitué par de l'eau et peut, le cas échéant, être constitué par un mélange d'eau et d'au moins un solvant choisi de telle façon qu'il solubilise rapidement le composé indolique de formule (I). Parmi ces solvants, on peut citer, à titre d'exemples, les alcools inférieurs en C_1-C_4, tels que l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tert.-butylique, les alkylèneglycols, tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, les alkyléthers d'alkylèneglycols, tels que les éthers monométhylique,

monoéthylique et monobutylique de l'éthylèneglycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropylèneglycol, et le lactate de méthyle.

L'oxydation peut également s'effectuer en mettant en oeuvre le peroxyde d'hydrogène en présence d'un agent alcalin, tel que, de préférence, l'ammoniaque, ou en présence d'un ion iodure, l'iodure étant, de préférence, l'iodure d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

On peut également procéder à l'oxydation en utilisant l'acide periodique et ses sels hydrosolubles et dérivés, les permanganates et bichromates, tels que de sodium ou de potassium, l'hypochlorite de sodium, le ferricyanure de potassium, le persulfate d'ammonium, l'oxyde d'argent, l'oxyde de plomb, le chlorure ferrique, le nitrite de sodium, les sels de terres rares dont, notamment le cérium, et des oxydants organiques choisis parmi les ortho- et parabenzoquinones, les ortho- et parabenzoquinones mono- ou diimines, les 1,2- et 1,4-naphtoquinones, les 1,2- et 1,4-naphtoquinones mono- ou diimines telles que définies dans la demande européenne publiée sous le N° 376 776. Le sel d'acide periodique préféré est le periodate de sodium.

Il est possible d'activer les agents oxydants par un modificateur de pH.

On peut également envisager une oxydation enzymatique.

Le produit insoluble est isolé par filtration, centrifugation, lyophilisation ou atomisation; il est ensuite broyé ou micronisé pour atteindre la granulométrie désirée.

Les pigments mélaniques selon l'invention peuvent également provenir de la polymérisation oxydante ou enzymatique de précurseurs mélaniques, tels que la L-tyrosine, la L-dopa, le catéchol et leurs dérivés.

Les pigments mélaniques selon l'invention peuvent aussi provenir de l'extraction de la mélanine de substances naturelles telles que les cheveux humains, l'encre de céphalopodes (seiches, poulpes), encore connue sous le nom de sépiomélanine, auquel cas le pigment est broyé et purifié avant son utilisation.

Les pigments mélaniques selon l'invention peuvent enfin être obtenus par culture de microorganismes. Ces microorganismes produisent de la mélanine soit naturellement, soit par modification génétique ou par mutagénèse. Des modes de préparations de ces mélanines sont décrits par exemple dans la demande de brevet international publiée sous le N° WO90/04029.

Le (ou les) pigment(s) mélanique(s) peut ou (peuvent) être présent(s) à la surface ou incorporé(s) dans une charge particulaire inerte, minérale ou organique, pour constituer un pigment mélanique composite synthétique formé in situ. Dans ce cas, le (ou les) pigment(s) mélanique(s) peut (ou peuvent) résulter de l'oxydation d'au moins un composé indolique de formule (I), telle que définie ci-dessus, en mélange avec la charge, dans un milieu essentiellement non-solvant de ladite charge, à une température pouvant aller de la température ambiante jusqu'à environ 100°C, ou encore résulter de la polymérisation oxydante de précurseurs mélaniques sur la charge.

Les conditions générales de l'oxydation des composés indoliques de formule (I) sont les mêmes que celles mentionnées ci-dessus.

Selon un premier mode de réalisation, la charge particulaire est une charge minérale inerte constituée avantageusement de particules de granulométrie inférieure à 20 000 nm.

De tels pigments mélaniques composites, déposés sur charge minérale, sont décrits, ainsi que leur préparation, dans la demande de brevet français publiée sous le N° 2 618 069.

Selon un deuxième mode de réalisation de la présente invention, la charge particulaire est une charge polymérique inerte, choisie avantageusement parmi les polymères naturels ou synthétiques, organiques ou inorganiques, à réseau réticulé, cristallin ou amorphe, ayant un poids moléculaire compris entre 5 000 et 5 000 000. Des pigments mélaniques composites sur charge polymérique ainsi que leur préparation sont décrits dans le brevet luxembourgeois N° 87 429.

Les polymères organiques ou synthétiques sont, en particulier, choisis parmi les polymères dérivés de la kératine, de la fibroïne de soie, de la chitine ou de la cellulose, ou parmi les polyamides ou les homo- ou copolymères résultant de la polymérisation de monomères mono- ou polyéthyléniques, aliphatiques ou aromatiques, à réseau réticulé, cristallin ou amorphe.

Les polymères cellulosiques sont choisis plus particulièrement parmi les celluloses microcristallines, telles que les produits vendus sous la marque de commerce AVICEL par la société FMC CORPORATION.

Parmi les polymères synthétiques, on peut tout particulièrement citer le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle) vendus sous les marques de commerce MICROPEARL M et MICROPEARL M 100 par la société SEPPIC, le poly(méthacrylate de méthyle) réticulé, tel que le produit vendu sous la marque de commerce MICROPEARL M 305 par la société SEPPIC. D'autres polymères sont, en particulier, choisis parmi la poly-β-alanine réticulée, telle que décrite dans le brevet français N° 2 530 250

dont le taux de réticulation est compris entre 1 et 15% et, de préférence, entre 1 et 8%.

On peut également utiliser, à titre de polymères, des produits connus sous la dénomination de microéponges, tels que des polymères réticulés de styrène/divinylbenzène ou de méthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylèneglycol ou de stéarate de vinyle/divinylbenzène, tels que décrits dans la demande de brevet international publiée sous le N° WO88/01164 et le brevet américain N° 4 690 825. De tels polymères sont essentiellement constitués par des billes de polymères réticulés comprenant un réseau interne de pores, capable de retenir le pigment mélanique.

Selon un troisième mode de réalisation, la charge particulaire est une charge constituée par des particules à structure lamellaire, organiques ou minérales, qui ont une dimension inférieure à 50 000 nm. Les particules de structure lamellaire sont constituées de feuillets pour lesquels le rapport entre la plus grande dimension et l'épaisseur est notamment compris entre 2 et 100.

Des pigments mélaniques composites, déposés sur une charge lamellaire ainsi que leur préparation sont décrits dans la demande de brevet européen publiée sous le N° 467 767.

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain, des muqueuses ou des cheveux, comme produit de maquillage de la peau ou de ses phanères. L'association tocophérol/pigment mélanique est également utile pour la protection des compositions cosmétiques elles-mêmes contre les radicaux libres; elle est aussi utile dans les compositions à usage buccodentaire, telles que les pâtes dentifrices.

Cette composition peut se présenter en particulier sous forme de lotion, de lotion épaissie, de gel, de dispersion vésiculaire, de dispersion de nanoparticules, de crème, de lait, de poudre, de pommade, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Les compositions conformes à l'invention peuvent se présenter sous forme de dispersion vésiculaire de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques. Elles sont préparées notamment en faisant gonfler les lipides dans une solution aqueuse pour former des sphérules dispersées dans le milieu aqueux comme décrit dans l'article BANGHAM, STANDISH & WATKINS, J. Mol. Biol., 13,238 (1965) ou dans les brevets français Nos. 2 315 991 et 2 416 008 de la Demanderesse.

Les différents types de procédés de préparation sont décrits dans "Les liposomes en biologie cellulaire et pharmacologie", Edition INSERM/John Liberry Eutotext, 1987, pages 6 à 18.

Les compositions peuvent se présenter sous forme de dispersions de nanoparticules. Le terme "nanoparticules" recouvre d'une part les nanosphères et, d'autre part, les nanocapsules; on désigne par le terme "nanosphères" les nanoparticules constituées par une matrice polymérique poreuse sur laquelle le principe actif est absorbé et/ou adsorbé et par le terme "nanocapsules" les nanoparticules constituées par une membrane polymérique, qui entoure un coeur formé par le principe actif. De telles formes de composition sont décrites par exemple dans la demande européenne publiée sous le N° 274 961 et la demande de brevet français publiée sous le N° 2 659 554.

Elle peut contenir les adjuvants cosmétiques habituellement utilisés tels que des corps gras, des solvants organiques, des silicones, des épaississants, des adoucissants, des filtres solaire UV-A, UV-B, ou à bande large, des agents anti-mousses, des agents hydratants, des parfums, des conservateurs, des tensioactifs, des charges, des séquestrants, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants, des colorants, des pigments d'oxydes métalliques comme les oxydes de fer, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, ainsi que des agents autobronzants comme la dihydroxyacétone.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol, la glycérine et le sorbitol. Les esters d'acides gras tels que le myristate d'isopropyle, l'adipate d'isopropyle, les benzoates d'alcools gras en C_{12}-C_{15} vendus sous la marque de commerce FINSOLV TN par la société FINETEX, l'alcool myristique oxypropylèné à 3 moles d'oxyde de propylène vendu sous la marque de commerce WITCONOL APM par la société WITCO, etc. les triglycérides d'acides caprique et caprylique vendus sous la marque de commerce MIGLYOL 812 par la société HÜLS.

La composition cosmétique selon l'invention peut donc contenir des épaississants qui peuvent être choisis parmi les polymères d'acide acrylique réticulés ou non, et particulièrement les acides polyacryliques réticulés par un agent polyfonctionnel tels que les produits vendus sous la marque de commerce CARBOPOL par la société GOODRICH, les dérivés de cellulose tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, les sels de sodium

de la carboxyméthylcellulose, les mélanges d'alcool cétyl-stéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène.

On peut également utiliser les produits résultant de l'interaction ionique d'un polymère cationique constituée par un copolymère de cellulose ou d'un dérivé de cellulose greffés par un sel de monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et d'un polymère anionique carboxylique tels que décrits dans le brevet français N° 2 598 611. On utilise de préférence le produit d'interaction ionique d'un copolymère d'hydroxyéthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyldiméthylammonium tel que le polymère commercialisé sous la marque de commerce CELQUAT L 200 par la société National Starch avec, soit des copolymères d'éthylène et d'anhydride maléique tels que les produits vendus sous la marque de commerce EMA 31 par la société MONSANTO, soit des copolymères 50/50 d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle.

Un autre produit de ce type utilisable est le produit résultant de l'interaction ionique du copolymère d'hydroxy-éthylcellulose greffé par voie radicalaire par du chlorure de diallyldiméthylammonium avec un polymère anionique carboxylique réticulé tel que les copolymères de l'acide méthacrylique et de l'acrylate d'éthyle réticulés vendus sous la marque de commerce VISCOATEX 538 ou 46 par la société COATEX.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leur mélange, les acides gras, les alcools gras, la vaseline*, la paraffine, la lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée, le beurre de cacao ou de karité.

Les huiles sont choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment l'huile de palme

* Marque de commerce

hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de vaseline*, l'huile de paraffine, l'huile de Purcellin, les huiles de silicone et les isoparaffines.

Les cires sont choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse. On peut citer notamment les cires d'abeille, les cires de Carnauba, de Candelila, de canne à sucre, du Japon, les ozokérites, la cire de Montan, les cires microcristallines, les paraffines, les cires et résines de silicone.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, ou encore sous forme d'émulsion telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de bâtonnet solide ou de mousse aérosol.

Les émulsions peuvent contenir en outre des agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques, cationiques ou amphotères.

La composition pour la protection de l'épiderme humain contre les radicaux libres peut en outre contenir des agents antisolaires ou autobronzants et, dans les mêmes formes que ci-dessus, être utilisée comme composition antisolaire ou autobronzante protectrice.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, de lotion ou gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis,

* Marque de commerce

de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, ligneur encore appelé "eye-liner", ou mascara, elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile ou encore des suspensions.

Lorsque la composition est utilisée pour le maquillage des cheveux, elle peut également se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, sous forme d'émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile ou encore sous forme de suspensions ou de gels, comme des gels de coiffage ou de maquillage.

Lorsque la composition est utilisée dans une application bucco-dentaire, elle peut comprendre des adjuvants et additifs usuels pour les compositions à usage buccal et notamment des agents tensio-actifs, des agents épaississants, des agents humectants et des agents de polissage tels que la silice, des agents actifs comme les fluorures, et en particulier le fluorure de sodium et éventuellement des agents édulcorants comme le saccharinate de sodium.

L'invention a aussi pour objet un procédé de protection de l'épiderme humain, des muqueuses, et des cheveux contre l'action néfaste des radicaux libres consistant à appliquer sur ceux-ci une quantité efficace de la composition ci-dessus.

L'invention vise également un procédé de maquillage consistant à appliquer la composition cosmétique ci-dessus sur la peau, ses phanères ou les cheveux.

Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé de protection des compositions cosmétiques contre les radicaux libres consistant à y incorporer une quantité efficace de l'association tocophérol/pigment mélanique.

L'invention sera mieux illustrée par les exemples non limitatifs ci-après.

EXEMPLE 1

On prépare une crème solaire de composition suivante:

- Mélanine obtenue par oxydation du 5,6-dihydroxyindole	0,025	g MA
- DL-α-tocophérol (Vitamine E) vendu par la société HOFFMANN LA ROCHE	0,5	g
- p-Méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle vendu sous la marque de commerce PARSOL MCX par la société GIVAUDAN	5,0	g
- Mélange(80/20) d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la marque de commerce SINNOWAX AO par la société HENKEL	7,0	g
- Mono et distéarate de glycérol (40/50) vendu sous la marque de commerce GELEOL par la société GATTEFOSSE	2,0	g
- Alcool cétylique (90% C_{16})	1,5	g
- Huile de vaseline*	15,0	g
- Polydiméthylsiloxane	1,5	g
- Glycérine	3,0	g
- Conservateur, parfum	qs	

* Marque de commerce

- Eau qsp 100 g

EXEMPLE 2

On prépare une crème autobronzante de composition suivante:

- Mélanine obtenue par oxydation du 5,6-dihydroxyindole 0,015 g MA
- DL-α-tocophérol (Vitamine E) vendu par la société HOFFMANN LA ROCHE 1,0 g
- Dihydroxyacétone 3,0 g
- Mélange(80/20) d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la marque de commerce SINNOWAX AO par la société HENKEL 7,0 g
- Mono et distéarate de glycérol (40/50) vendu sous la marque de commerce GELEOL par la société GATTEFOSSE 2,0 g
- Alcool cétylique (90% C_{16}) 1,5 g
- Huile de vaseline* 10,0 g
- Polydiméthylsiloxane 1,5 g
- Glycérine 10,0 g
- Conservateur, parfum qs
- Eau qsp 100 g

EXEMPLE 3

On prépare un gel de maquillage pour cheveux de composition suivante:

- Copolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle réticulé en dispersion anionique à 38% MA dans l'eau, commercialisé sous la marque de commerce VISCOATEX 538 par la société COATEX 1,6 g MA

* Marque de commerce

- Copolymère hydroxyéthylcellulose/chlorure de diallyldiméthylammonium, commercialisé sous la marque de commerce CELQUAT L 200 par la société NATIONAL STARCH 1,6 g
- Polydiméthylsiloxane à groupements amino-éthylpropylamine en émulsion cationique à 35% MA dans l'eau, commercialisé sous la marque de commerce DC 929 par la société DOW CORNING 0,3 g MA
- Éthanol 10,0 g
- DL-α-tocophérol (Vitamine E) vendu par la société HOFFMANN LA ROCHE 0,1 g
- Pigment mélanique obtenu par oxydation du 5,6-dihydroxyindole 1,0 g
- Conservateur, séquestrant qs
- Parfum qs
- 2-Amino, 2-méthyl, 1-propanol qsp pH 7,5
- Eau déminéralisée qsp 100 g

EXEMPLE 4

On prépare une pâte dentifrice ayant la composition suivante:

- Silice commercialisée sous la marque de commerce TIXOSIL 73 par la société RHONE POULENC 12,0 g
- Silice commercialisée sous la marque de commerce TIXOSIL 333 par la société RHONE POULENC 8,0 g
- Sorbitol en solution à 70% MA dans l'eau 14,0 g MA
- Glycérine 5,0 g

- Carboxyméthylcellulose vendue sous la marque de commerce BLANOSE 9M 31 F par la société HERCULES 1,4 g
- Laurylsulfate de sodium à 92% de MA dans l'eau vendu sous la marque de commerce EMPICOL LZV/E par la société MARCHON 1,8 g
- Fluorure de sodium 0,22 g
- Dioxyde de titane 0,5 g
- Saccharinate de sodium qs
- Arôme qs
- Vitamine E 0,15 g
- Pigment mélanique obtenu par oxydation du 5,6-dihydroxyindole 0,01 g
- Conservateur qs
- Eau qsp 100 g

EXEMPLE 5

On prépare un fond de teint de composition suivante:

A)

- Eau 44,80 g
- p-Hydroxybenzoate de méthyle 0,10 g
- Propylèneglycol 2,00 g
- Oxyde de fer jaune 1,00 g
- Oxyde de fer rouge 0,40 g
- Oxyde de fer noir 0,20 g
- Oxyde de titane 9,40 g
- Mélanine obtenue par oxydation du 5,6-dihydroxyindole 0,01 g
- Silicate de magnésium et hydrate d'aluminium 1,00 g

- Lauroyl sarcosinate de sodium dans l'eau à 30% vendu sous la marque de commerce ORAMIX L30 par la société SEPPIC	0,18	g MA
- Carboxyméthylcellulose de sodium	0,20	g
- Triéthanolamine	1,00	g
B)		
B1 - Acide stéarique	2,20	g
- Mélange de mono-di-stéarate de glycéryle, acide stéarique, glycérine (40/50/5/5) vendu sous la marque de commerce GELEOL par la société GATTEFOSSE	2,20	g
- Triglycéride d'acide caprylique vendu sous la marque de commerce MIGLYOL 812 par la société HÜLS	15,00	g
-p-Hydroxybenzoate de propyle	0,30	g
- Cyclopentadiméthylsiloxane	10,00	g
- DL-α-tocophérol (Vitamine E) vendu par la société HOFFMANN LA ROCHE	0,09	g
C)		
- Eau	1,00	g
- Imidazolidinyl urée	0,30	g
- Glycérine	3,00	g
D)		
- Parfum	0,20	g
E)		
- Amidon réticulé par anhydride octényl-succinique vendu sous la marque de commerce DRY FLO PC par la société NATIONAL STARCH	5,00	g

MODE OPÉRATOIRE:

1) Dans un bécher on chauffe à 95°C. On introduit le propylèneglycol et on dissout le parahydroxybenzoate de méthyle. À 80°C, on disperse les pigments pendant 1 heure, puis la mélanine pendant 10 minutes. Sous agitation, on introduit le silicate de magnésium et d'aluminium hydraté. On laisse refroidir à 70°C et on rajoute l'ORAMIX L30 ainsi que la carboxyméthylcellulose de sodium et la triéthanolamine.

2) On fond les ingrédients de la phase **B1** à 80°C. On y ajoute le cyclopentadiméthylsiloxane et la Vitamine E. On maintient le mélange **B** à 65°C.

3) On verse la phase **B** sur la phase **A** sous agitation à la turbine. On laisse refroidir sous agitation jusqu'à 40°C puis on ajoute la phase **C**, préparée à une température inférieure à 40°C, puis on ajoute **D** et **E** sous agitation et on laisse revenir la température à 25°C.

EXEMPLE 6

On prépare un mascara de composition suivante:

	- Stéarate de triéthanolamine	12,0	g
A	- Cire d'abeilles	4,0	g
	- Cire de Carnauba	1,5	g
	- Paraffine	6,0	g
	- DL-α-tocophérol (Vitamine E) vendu par la société HOFFMANN LA ROCHE	0,36	g
	- Oxyde de fer noir	5,0	g
	- Mélanine obtenue par oxydation du 5,6-dihydroxyindole	0,04	g

B	- Hydroxyéthylcellulose		1,5	g
	- Gomme arabique		1,0	g
	- Polyvinylpyrrolidone		1,0	g
	- Parahydroxybenzoate de méthyle		0,2	g
	- Parahydroxybenzoate de propyle		0,7	g
	- Eau	qsp	100	g

MODE OPÉRATOIRE:

On chauffe les éléments de la phase **A** à 85°C, on ajoute les oxydes de fer et la mélanine puis on mélange à la turbine.

On fait bouillir l'eau de la préparation et y dissout les conservateurs, puis à 85°C, on ajoute les éléments de la phase **B**.

On ajoute la phase aqueuse à 85°C à la phase **A** (80°C) auquel on a introduit la Vitamine E en mélangeant à la turbine. On refroidit en mélangeant jusqu'à 27°C.

EXEMPLE 7

On prépare une crème antisolaire de composition suivante:

- Mélanine obtenue par oxydation du 5,6-dihydroxyindole	0,08	g
- Mélange de tocophérols naturels dans l'huile de soja (50/50) vendu sous la marque de commerce TOCOPHEROL CONCENTRAT NATUREL par la société ROSSOW	0,04	g
- p-Méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle vendu sous la marque de commerce PARSOL MCX par la société GIVAUDAN	5,0	g
- Alcool cétylique (90% C_{16})	15,0	g

A

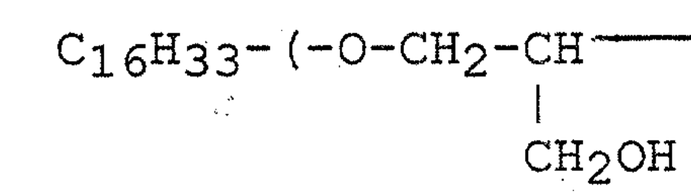
- Monostéarate de polyéthylèneglycol à 50 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la marque de commerce MYRJ 53 par la société ICI 3,0 g
- Mono et distéarate de glycérol (40/50) vendu sous la marque de commerce GELEOL par la société GATTEFOSSE 3,0 g
- Huile de vaseline* 24,0 g
- Eau qsp 100 g

EXEMPLE 8

On prépare une crème de soins pour le visage de composition suivante:

Première phase:

- Lipide amphiphile non-ionique de formule générale:



3,8 g

- Cholestérol 3,8 g
- Dicétylphosphate 0,4 g
- DL-α-tocophérol (Vitamine E) vendu par la société HOFFMANN LA ROCHE 0,05 g
- Glycérol 3,0 g
- Mélanine obtenue par oxydation du 5,6-dihydroxyindole 0,01 g
- Conservateur qs
- Eau 52,44 g

Deuxième phase

- Huile de macadamia 15,0 g
- Parfum qs
- Acide polyacrylique réticulé vendu sous la marque de commerce CARBOPOL 940 par la société GOODRICH 0,4 g

* Marque de commerce

- Triéthanolamine 0,4 g
- Eau 20,0 g

On prépare la première phase de la manière suivante: on mélange les lipides à 95°C à l'état fondu. On y ajoute la Vitamine E. On porte la phase aqueuse (glycérol + eau) à 80°C. On mélange une partie de la phase aqueuse à la phase lipidique sous faible agitation pour former une phase lamellaire. On ajoute le reste de la phase aqueuse pour constituer la phase de dispersion. On ajoute la mélanine et les conservateurs. On agite jusqu'à obtention d'une suspension vésiculaire concentrée. On homogénéise afin de réduire la taille des vésicules (diamètre moyen autour de 200 nm).

Puis on ajoute la deuxième phase, l'huile de macadamia étant d'abord dispersée par agitation mécanique à 40°C, puis le parfum, le CARBOPOL 940, la triéthanolamine et l'eau étant incorporés.

EXEMPLE 9

On prépare une crème de soins pour le corps de composition suivante:

1) *Préparation d'une dispersion de nanoparticules*

Dans un bécher de 100 ml, on dissout 250 mg de condensat d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (20/80%), de poids moléculaire moyen 1750 et 8350 respectivement, vendu sous la marque de commerce PLURONIC F68 par la société BASF, dans 50 ml d'eau déminéralisée, sous l'agitation donnée par un barreau magnétique tournant à 400 t/mn. Dans cette phase aqueuse thermostatée à la température de 40°C, on verse lentement 25 ml d'acétone, dans lesquels on a préalablement dissous, à la température de 55°C, 250 mg de lécithine de soja vendue sous la marque de commerce EPIKURON 170 par la

société LUCAS MEYER, puis après être revenu à la température de 40°C, on dissout:

- 500 mg d'un mélange de tocophérol dans l'huile de soja (50/50) vendu sous la marque de commerce TOCOPHEROL CONCENTRAT NATUREL par la société ROSSOW.

- 125 mg de polycaprolactone commercialisé par la société ALDRICH.

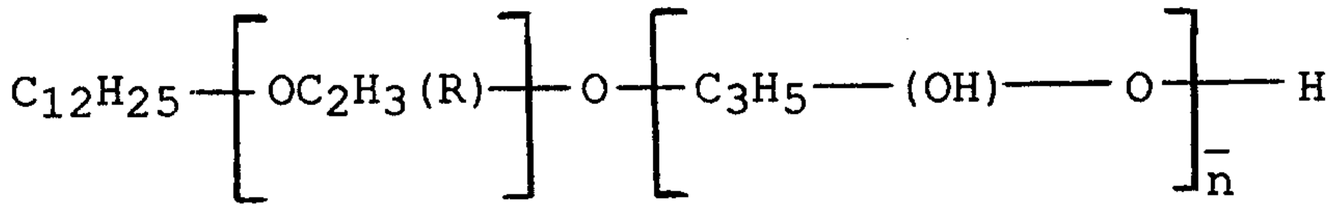
On maintient l'agitation pendant 2 heures à la température de 40°C, puis on revient à la température ambiante. On transfère alors la dispersion de nanoparticules obtenue dans un ballon rond de 250 ml que l'on place sur un évaporateur rotatif et on évapore l'acétone. On obtient ainsi une dispersion colloïdale, fluide de nanoparticules, dont le diamètre moyen est de 195 nm.

À l'examen microscopique en lumière blanche, on observe une population dense de nanoparticules, homogènes en tailles.

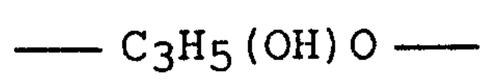
2) *Préparation d'une dispersion de vésicules*

Dans un bécher en verre de 100 ml on pèse 0,05 g de dimyristylphosphate et 0,95 g de tensio-actif non-ionique de formule (I):

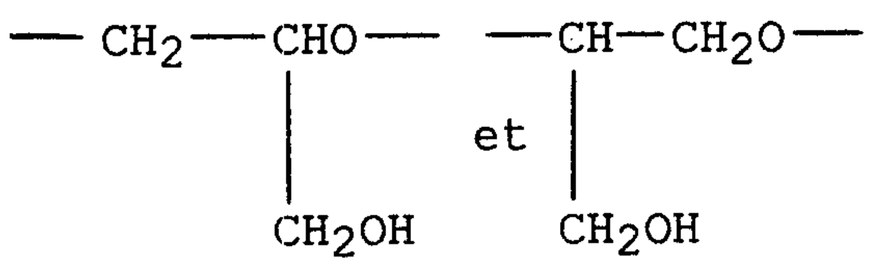
- Lipide non-ionique de formule:



formule dans laquelle:



est constitué par un mélange de radicaux:



$$—O—C_2H_3(R)—$$

est constitué par un mélange de radicaux:

$$—O—CH(R)—CH_2— \quad \text{et} \quad —O—CH_2—CH(R)—$$

$\bar{n}$ est une valeur statistique moyenne égale à 2,7 déterminée par RMN'H à 500 MHz,

R est un mélange de radicaux $C_{14}H_{29}$ et $C_{16}H_{33}$.

On homogénéise ces deux lipides par chauffage sur une plaque chauffante à la température de 100°C, puis on refroidit le mélange à 40°C. On ajoute alors 27,575 g d'eau dans laquelle on a préalablement dissous 3 g de glycérine et 0,02 g d'acide citrique. On homogénéise le tout par action d'un ultradisperseur de type VIRTIS (marque de commerce) pendant 2 minutes à la vitesse de 40 000 t/mn, à la température de 40°C. On ajoute alors 3 g d'eau dans laquelle on a préalablement dissous 0,1 g de conservateur vendu sous la marque de commerce KATHON CG par la société RHOM & HAAS et 0,2 g de conservateur vendu sous la marque de commerce GERMAL 115 par la société RHOM & HAAS et 0,025 g de mélanine obtenue par oxydation du 5,6-dihydroxyindole.

On ajoute ensuite la phase grasse composée du mélange des produits suivants:

- Huile de macadamia	9,0	g
- Huile de silicone volaille	7,0	g
- Paraméthoxycinnamate d'éthylehexyle vendu sous la marque de commerce PARASOL MCX par la société GIVAUDAN	0,5	g
- 2-Hydroxy 4-méthoxybenzophénone vendu sous la marque de commerce UVINUL M 40 par la société BASF	0,5	g

- Parahydroxybenzoate de propyle 0,05 g

On soumet le tout à l'action de l'ultradisperseur VIRTIS pendant 5 minutes à la température ambiante.

3) *Mélange des dispersions de vésicules et de nanoparticules*

On ajoute à la dispersion de vésicules obtenue 20 g de la dispersion aqueuse de nanoparticules préparée précédemment. On ajoute ensuite 35 g d'eau dans laquelle on a fait gonfler 0,65 g d'acide carboxyvinylique vendu sous la marque de commerce CARBOPOL 940 par la société GOODRICH. Après homogénéisation on ajoute enfin 0,65 g de triéthanolamine diluée par 1,73 g d'eau. On obtient ainsi une crème blanche, épaisse, d'aspect brillant destinée au soin du corps. Après une application de cette crème, une fois par jour pendant quinze jours, on observe une amélioration de l'état de surface de la peau traitée.

REVENDICATIONS

Les réalisations de l'invention au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit :

1. Composition cosmétique caractérisée par le fait qu'elle contient dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un tocophérol choisi parmi l'α-tocophérol, le β-tocophérol, le γ-tocophérol et le δ-tocophérol et leurs isomères, en association avec au moins un pigment mélanique dérivé de sources naturelles ou synthétiques, le pigment mélanique est présent dans une proportion comprise entre 0,001 et 2% en poids, par rapport au poids total de la composition, le tocophérol est présent dans une proportion comprise entre 0,02 et 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

2. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le tocophérol est la vitamine E.

3. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la proportion de pigment mélanique est comprise entre 0,05 et 0,5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

4. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la proportion de tocophérol est comprise entre 0,02 et 6% en poids, par rapport au poids total de la composition.

5. Composition cosmétique selon la revendication 1, 3 ou 4, caractérisée par le fait que le rapport pondéral tocophérol/pigment mélanique est compris entre 0,1 et 100.

6. Composition cosmétique selon la revendication 1, 3 ou 4, caractérisée par le fait que le rapport pondéral tocophérol/pigment mélanique est compris entre 0,5 et 50.

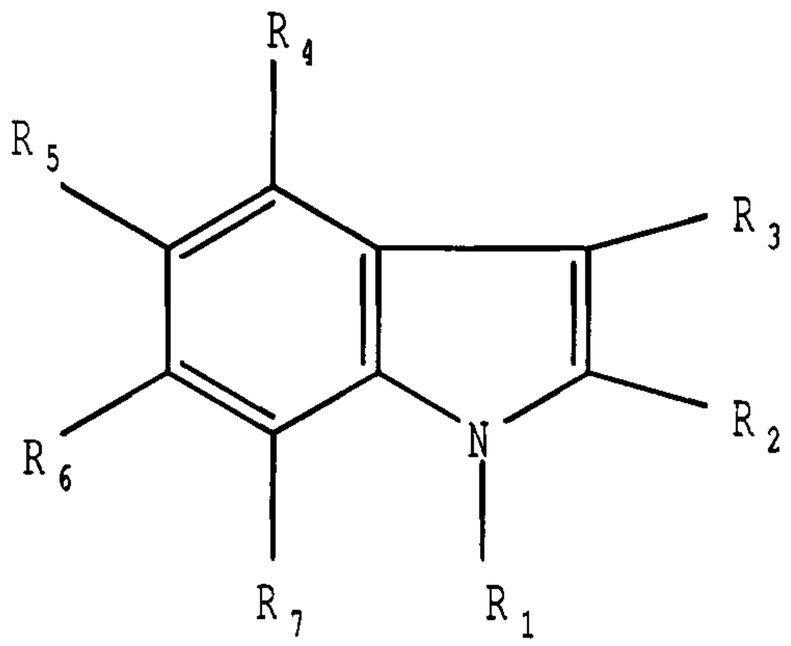
7. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est obtenu par oxydation d'au moins un composé indolique, par polymérisation oxydante ou enzymatique d'un précurseur mélanique, par extraction de la

mélanine de substances naturelles ou par culture de microorganismes produisant de la mélanine.

8. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 7, caractérisée par le fait que le pigment mélanique a un diamètre moyen compris entre 10 nm et 50 000 nm.

9. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 7, caractérisée par le fait que le pigment mélanique a un diamètre moyen compris entre 30 nm et 20 000 nm.

10. Composition cosmétique selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est obtenu par oxydation d'au moins un composé indolique de formule:



(I)

dans laquelle:

R_1 et R_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4, un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy (C_1-C_4)-carbonyle;

R_4 et R_7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle en C_1-C_4, un groupe amino, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe acyl (C_2-C_4)-oxy ou un groupe acyl (C_2-C_4)-amino;

R_5 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe alkyle en C_1-C_4, un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe acyl (C_2-C_{14})-oxy, un groupe acyl (C_2-C_4)-amino ou un groupe triméthylsilyloxy;

R_6 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe amino, un groupe acyl (C_2-C_4)-oxy, un groupe acyl (C_2-C_4)-amino, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe hydroxyalkyl (C_2-C_4)-amino; ou bien

R_5 et R_6 forment, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle méthylènedioxy éventuellement substitué par un groupement alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, ou un cycle carbonyldioxy;

sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un groupement OZ ou NHR_0, l'un au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant NHR_0 et deux au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant OZ et, dans le cas où Z représente un atome d'hydrogène, les deux groupes OH sont dans les positions 5 et 6, et au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un atome d'hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux représente un atome d'hydrogène, un seul radical parmi les radicaux R_4 à R_7 représente alors NHR_0 ou OZ, les autres radicaux représentant des groupes alkyle en C_1-C_4, le radical R_0 du groupement NHR_0 désignant un atome d'hydrogène, un groupement acyle en C_2-C_4 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4, et le radical Z du groupement OZ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_{14}, alkyle en C_1-C_4, ou triméthylsilyle; ou de l'un de ses sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

11. Composition cosmétique selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le composé indolique de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le 4-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 4-hydroxy-5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 2-carboxy 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxyindole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le N-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy N-méthylindole, le 2-éthoxycarbonyl

5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-éthoxy N-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 7-hydroxy 3-méthylindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 5-hydroxy 3-méthylindole, le 5-acétoxy 6-hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le 6-N-β-hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6-β-hydroxyéthylaminoindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino 2,3,4,5-tétraméthylindole, le 6-amino 2,3,4-triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino 2,3,6-triméthylindole, le 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole, le 5,6-diméthoxyindole, le 5,6-méthylènedioxyindole, le 5,6-triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole, le 5,6-dibenzyloxyindole, et leurs sels d'addition.

12. Composition cosmétique selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le composé indolique de formule (I) est le 5,6-dihydroxyindole.

13. Composition cosmétique selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est obtenu par polymérisation oxydante ou enzymatique d'un précurseur mélanique choisi dans le groupe constitué par la L-tyrosine, la L-dopa, le catéchol et leurs dérivés.

14. Composition cosmétique selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est obtenu par extraction de la mélanine de cheveux humains ou de l'encre de céphalopodes.

15. Composition cosmétique selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est obtenu par culture de microorganismes produisant de la mélanine naturellement, par modification génétique ou par mutagenèse.

16. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est un pigment mélanique composite synthétique déposé à la surface ou incorporé dans une charge particulaire inerte minérale ou organique.

17. Composition cosmétique selon la revendication 16, caractérisée par le fait que la charge particulaire est constituée par des particules minérales inertes de granulométrie inférieure à 20 000 nm.

18. Composition cosmétique selon la revendication 16, caractérisée par le fait que la charge particulaire est constituée par des particules d'un polymère naturel ou synthétique, organique ou inorganique à réseau réticulé, cristallin ou amorphe, de poids moléculaire compris entre 5 000 et 5 000 000.

19. Composition cosmétique selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le polymère est choisi dans le groupe constitué par les polymères dérivés de la kératine, de la fibroïne de soie, de la chitine ou de la cellulose, les polyamides et les homo- ou copolymères résultant de la polymérisation de monomères mono- ou polyéthyléniques, aliphatiques ou aromatiques, à réseau réticulé, cristallin ou amorphe.

20. Composition cosmétique selon la revendication 19, caractérisée par le fait que le polymère est choisi dans le groupe constitué par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle), le poly(méthacrylate de méthyle) réticulé et la poly-β-alanine réticulée.

21. Composition cosmétique selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le polymère est choisi dans le groupe constitué par les polymères réticulés de styrène/divinylbenzène, les polymères réticulés de méthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylèneglycol et les polymères réticulés de stéarate de vinyle/divinylbenzène.

22. Composition cosmétique selon la revendication 16, caractérisée par le fait que la charge particulaire est constituée par des particules à structure lamellaire, organiques ou minérales, de dimension inférieure à 50 000 nm.

23. Composition cosmétique selon la revendication 22, caractérisée par le fait que les particules de structure lamellaire sont constituées de feuillets pour lesquels le rapport entre la plus grande dimension et l'épaisseur est compris entre 2 et 100.

24. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de lotion, lotion épaissie, gel, dispersion vésiculaire, dispersion de nanoparticules, crème, lait, poudre, pommade, bâtonnet solide, mousse ou spray.

25. Composition cosmétique selon la revendication 24, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un adjuvant cosmétiquement acceptable choisi dans le groupe constitué par les corps gras, les solvants organiques, les silicones, les épaississants, les adoucissants, les filtres solaires UV-A, UV-B ou à bande large, les agents anti-mousses, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les tensio-actifs, les charges, les séquestrants, les polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants et les pigments d'oxyde métallique.

26. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 4, 7 et 10 à 25, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition protectrice de l'épiderme humain contre les radicaux libres et qu'elle se présente sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme d'émulsion, de crème ou lait, sous forme de pommade, sous forme de gel, sous forme de bâtonnet solide ou de mousse aérosol.

27. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 4, 7 et 10 à 25, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition antisolaire ou autobronzante protectrice de l'épiderme humain contre les radicaux libre et par le fait qu'elle contient en outre au moins un agent antisolaire ou autobronzant et qu'elle se présente sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme d'émulsion, de crème ou lait, sous forme de pommade, sous forme de gel, sous forme de bâtonnet solide ou de mousse aérosol.

28. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 4, 7 et 10 à 25, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition protectrice des cheveux contre les radicaux libres et qu'elle se présente sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou composition à rincer, à appliquer avant, ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, sous forme de lotion ou de gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

29. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 4, 7 et 10 à 25, caractérisée par le fait qu'elle constitue un produit de maquillage des cils, de sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme de crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, ligneur ou mascara et se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse.

30. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 4, 7 et 10 à 25, caractérisée par le fait qu'elle constitue un produit de maquillage des cheveux et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, sous forme d'émulsion eau-dans-huile ou huile-dans-eau ou sous forme d'une suspension ou d'un gel.

31. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 4, 7 et 10 à 25, caractérisée par le fait qu'elle constitue un produit à usage bucco-dentaire et qu'elle comporte en outre au moins un agent humectant, un agent de polissage, un agent actif ou un édulcorant.

32. Utilisation d'une composition cosmétique pour la protection de l'épiderme humain, des muqueuses et des cheveux contre les radicaux libres, la composition contenant dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un tocophérol choisi parmi l'α-tocophérol, le β-tocophérol, le γ-tocophérol et le δ-tocophérol et leurs isomères, en association avec au moins un pigment mélanique dérivé de sources naturelles ou synthétiques, le pigment mélanique est présent dans la composition appliquée dans une proportion comprise entre 0,001 et 2% en poids, par rapport au poids total de la

composition, le tocophérol est présent dans la composition appliquée dans une proportion comprise entre 0,02 et 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

33. Utilisation selon la revendication 32, caractérisée en ce que le tocophérol est la vitamine E.

34. Utilisation selon la revendication 32, caractérisée par le fait que la proportion de pigment mélanique est comprise entre 0,05 et 0,5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

35. Utilisation selon la revendication 32, caractérisée par le fait que la proportion de tocophérol est comprise entre 0,02 et 6% en poids, par rapport au poids total de la composition.

36. Utilisation selon la revendication 32, 34 ou 35, caractérisée par le fait que le rapport pondéral tocophérol/pigment mélanique est compris entre 0,1 et 100.

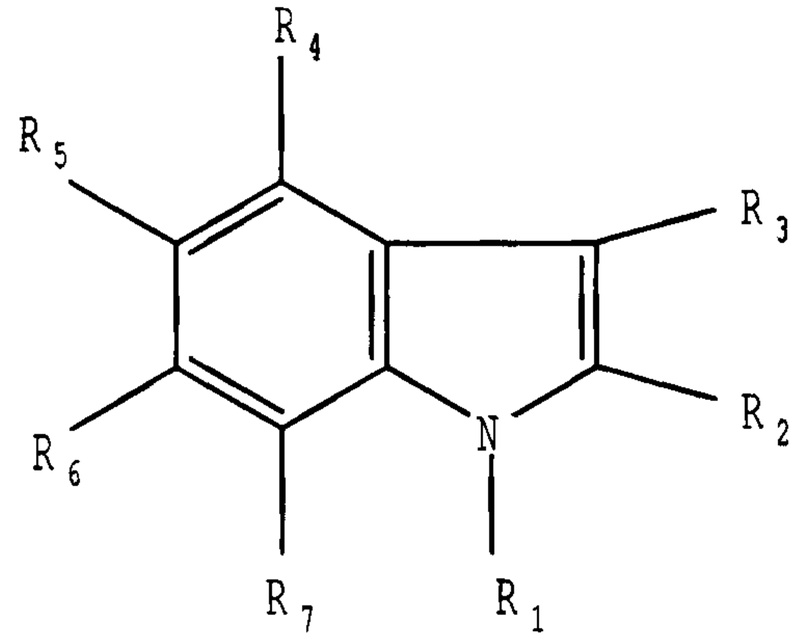
37. Utilisation selon la revendication 32, 34 ou 35, caractérisée par le fait que le rapport pondéral tocophérol/pigment mélanique est compris entre 0,5 et 50.

38. Utilisation selon la revendication 32, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est obtenu par oxydation d'au moins un composé indolique, par polymérisation oxydante ou enzymatique d'un précurseur mélanique, par extraction de la mélanine de substances naturelles ou par culture de microorganismes produisant de la mélanine.

39. Utilisation selon la revendication 32 ou 38, caractérisée par le fait que le pigment mélanique a un diamètre moyen compris entre 10 nm et 50 000 nm.

40. Utilisation selon la revendication 32 ou 38, caractérisée par le fait que le pigment mélanique a un diamètre moyen compris entre 30 nm et 20 000 nm.

41. Utilisation selon la revendication 38, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est obtenu par oxydation d'au moins un composé indolique de formule:



(I)

dans laquelle:

R_1 et R_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4, un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy (C_1-C_4)-carbonyle;

R_4 et R_7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle en C_1-C_4, un groupe amino, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe acyl (C_2-C_4)-oxy ou un groupe acyl (C_2-C_4)-amino;

R_5 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe alkyle en C_1-C_4, un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe acyl (C_2-C_{14})-oxy, un groupe acyl (C_2-C_4)-amino ou un groupe triméthylsilyloxy;

R_6 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe amino, un groupe acyl (C_2-C_4)-oxy, un groupe acyl (C_2-C_4)-amino, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe hydroxyalkyl (C_2-C_4)-amino; ou bien

R_5 et R_6 forment, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle méthylènedioxy éventuellement substitué par un groupement alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, ou un cycle carbonyldioxy;

sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un groupement OZ ou NHR_0, l'un au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant NHR_0 et deux au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant OZ et, dans le cas où Z représente un atome d'hydrogène, les deux groupes OH sont dans les positions 5 et 6, et au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un atome d'hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux représente un atome d'hydrogène, un seul radical parmi les radicaux R_4 à R_7 représente alors NHR_0 ou OZ, les autres radicaux représentant des groupes alkyle en C_1-C_4, le radical R_0 du groupement NHR_0 désignant un atome d'hydrogène, un groupement acyle en C_2-C_4 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4, et le radical Z du groupement OZ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_{14}, alkyle en C_1-C_4, ou triméthylsilyle; ou de l'un de ses sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

42. Utilisation selon la revendication 41, caractérisée par le fait que le composé indolique de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le 4-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 4-hydroxy-5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 2-carboxy 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxyindole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le N-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy N-méthylindole, le 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-éthoxy N-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 7-hydroxy 3-méthylindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 5-hydroxy 3-méthylindole, le 5-acétoxy 6-hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le 6-N-β-hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6-β-hydroxyéthylaminoindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino

2,3,4,5-tétraméthylindole, le 6-amino 2,3,4-triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino 2,3,6-triméthylindole, le 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole, le 5,6-diméthoxyindole, le 5,6-méthylènedioxyindole, le 5,6-triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole, le 5,6-dibenzyloxyindole, et leurs sels d'addition.

43. Utilisation selon la revendication 42, caractérisée par le fait que le composé indolique de formule (I) est le 5,6-dihydroxyindole.

44. Utilisation selon la revendication 38, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est obtenu par polymérisation oxydante ou enzymatique d'un précurseur mélanique choisi dans le groupe constitué par la L-tyrosine, la L-dopa, le catéchol et leurs dérivés.

45. Utilisation selon la revendication 38, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est obtenu par extraction de la mélanine de cheveux humains ou de l'encre de céphalopodes.

46. Utilisation selon la revendication 38, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est obtenu par culture de microorganismes produisant de la mélanine naturellement, par modification génétique ou par mutagenèse.

47. Utilisation selon la revendication 32, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est un pigment mélanique composite synthétique déposé à la surface ou incorporé dans une charge particulaire inerte minérale ou organique.

48. Utilisation selon la revendication 47, caractérisée par le fait que la charge particulaire est constituée par des particules minérales inertes de granulométrie inférieure à 20 000 nm.

49. Utilisation selon la revendication 47, caractérisée par le fait que la charge particulaire est constituée par des particules d'un polymère naturel ou synthétique,

organique ou inorganique à réseau réticulé, cristallin ou amorphe, de poids moléculaire compris entre 5 000 et 5 000 000.

50. Utilisation selon la revendication 49, caractérisée par le fait que le polymère est choisi dans le groupe constitué par les polymères dérivés de la kératine, de la fibroïne de soie, de la chitine ou de la cellulose, les polyamides et les homo- ou copolymères résultant de la polymérisation de monomères mono- ou polyéthyléniques, aliphatiques ou aromatiques, à réseau réticulé, cristallin ou amorphe.

51. Utilisation selon la revendication 50, caractérisée par le fait que le polymère est choisi dans le groupe constitué par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle), le poly(méthacrylate de méthyle) réticulé et la poly-β-alanine réticulée.

52. Utilisation selon la revendication 49, caractérisée par le fait que le polymère est choisi dans le groupe constitué par les polymères réticulés de styrène/divinylbenzène, les polymères réticulés de méthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylèneglycol et les polymères réticulés de stéarate de vinyle/divinylbenzène.

53. Utilisation selon la revendication 47, caractérisée par le fait que la charge particulaire est constituée par des particules à structure lamellaire, organiques ou minérales, de dimension inférieure à 50 000 nm.

54. Utilisation selon la revendication 53, caractérisée par le fait que les particules de structure lamellaire sont constituées de feuillets pour lesquels le rapport entre la plus grande dimension et l'épaisseur est compris entre 2 et 100.

55. Utilisation selon la revendication 32, caractérisée par le fait que la composition se présente sous forme de lotion, lotion épaissie, gel, dispersion vésiculaire, dispersion de nanoparticules, crème, lait, poudre, pommade, bâtonnet solide, mousse ou spray.

56. Utilisation selon la revendication 55, caractérisée par le fait que la composition contient en outre au moins un adjuvant cosmétiquement acceptable choisi dans le groupe

constitué par les corps gras, les solvants organiques, les silicones, les épaississants, les adoucissants, les filtres solaires UV-A, UV-B ou à bande large, les agents anti-mousses, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les tensio-actifs, les charges, les séquestrants, les polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants et les pigments d'oxyde métallique.

57. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 32, 33, 34, 35, 38 et 41 à 56, caractérisée par le fait que la composition constitue une composition pour la protection de l'épiderme humain contre les radicaux libres et qu'elle se présente sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme d'émulsion, de crème ou lait, sous forme de pommade, sous forme de gel, sous forme de bâtonnet solide ou de mousse aérosol.

58. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 32, 33, 34, 35, 38 et 41 à 56, caractérisée par le fait que la composition constitue une composition antisolaire ou autobronzante protectrice de l'épiderme humain contre les radicaux libres, et par le fait qu'elle contient en outre au moins un agent antisolaire ou autobronzant et qu'elle se présente sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme d'émulsion, de crème ou lait, sous forme de pommade, sous forme de gel, sous forme de bâtonnet solide ou de mousse aérosol.

59. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 32, 33, 34, 35, 38 et 41 à 56, caractérisée par le fait que la composition constitue une composition protectrice des cheveux contre les radicaux libres et qu'elle se présente sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou composition à rincer, à appliquer avant, ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, sous forme de lotion ou de gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

60. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 32, 33, 34, 35, 38 et 41 à 56, caractérisée par le fait que la composition constitue un produit de maquillage des cils,

de sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme de crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, ligneur ou mascara et se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse.

61. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 32, 33, 34, 35, 38 et 41 à 56, caractérisée par le fait que la composition constitue un produit de maquillage des cheveux et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, sous forme d'émulsion eau-dans-huile ou huile-dans-eau ou sous forme d'une suspension ou d'un gel.

62. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 32, 33, 34, 35, 38 et 41 à 56, caractérisée par le fait que la composition constitue un produit à usage bucco-dentaire et qu'elle comporte en outre au moins un agent humectant, un agent de polissage, un agent actif ou un édulcorant.

63. Procédé de protection d'une composition cosmétique vis-à-vis des radicaux libres, caractérisé en ce que l'on incorpore à la composition cosmétique une quantité efficace d'au moins un tocophérol choisi parmi l'α-tocophérol, le β-tocophérol, le γ-tocophérol et le δ-tocophérol et leurs isomères, en association avec au moins un pigment mélanique dérivé de sources naturelles ou synthétiques, dans un support cosmétiquement acceptable, le pigment mélanique est utilisé dans une quantité comprise entre 0,001 et 2% en poids, par rapport au poids total de la composition, le tocophérol est utilisé dans une quantité comprise entre 0,02 et 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

64. Procédé selon la revendication 63, caractérisé en ce que le tocophérol est la vitamine E.

65. Procédé selon la revendication 63, caractérisé par le fait que la quantité de pigment mélanique est comprise entre 0,05 et 0,5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

66. Procédé selon la revendication 63, caractérisé par le fait que la quantité de tocophérol est comprise entre 0,02 et 6% en poids, par rapport au poids total de la composition.

67. Procédé selon la revendication 63, 65 ou 66, caractérisé par le fait que le rapport pondéral tocophérol/pigment mélanique est compris entre 0,1 et 100.

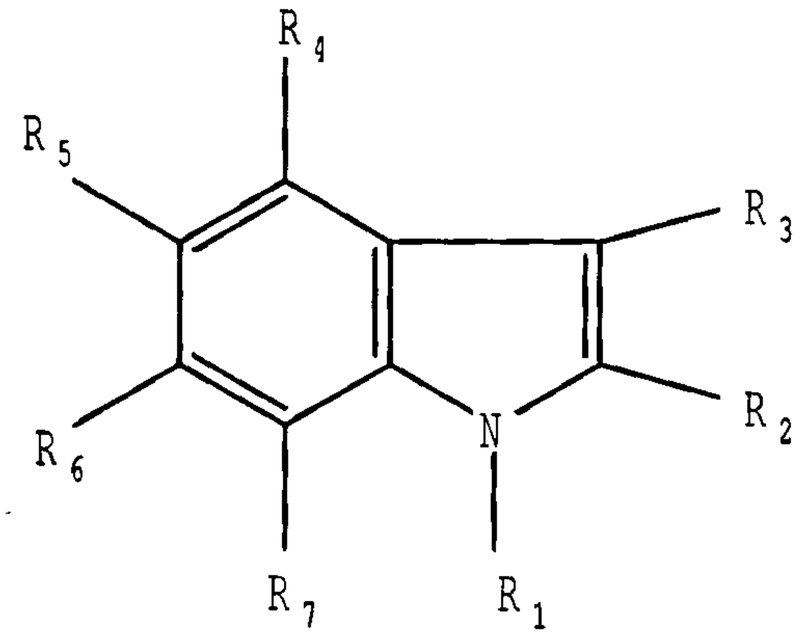
68. Procédé selon la revendication 63, 65 ou 66, caractérisé par le fait que le rapport pondéral tocophérol/pigment mélanique est compris entre 0,5 et 50.

69. Procédé selon la revendication 63, caractérisé par le fait que le pigment mélanique est obtenu par oxydation d'au moins un composé indolique, par polymérisation oxydante ou enzymatique d'un précurseur mélanique, par extraction de la mélanine de substances naturelles ou par culture de microorganismes produisant de la mélanine.

70. Procédé selon la revendication 63 ou 69, caractérisé par le fait que le pigment mélanique a un diamètre moyen compris entre 10 nm et 50 000 nm.

71. Procédé selon la revendication 63 ou 69, caractérisé par le fait que le pigment mélanique a un diamètre moyen compris entre 30 nm et 20 000 nm.

72. Procédé selon la revendication 69, caractérisé par le fait que le pigment mélanique est obtenu par oxydation d'au moins un composé indolique de formule :



(I)

dans laquelle:

R_1 et R_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4, un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy (C_1-C_4)-carbonyle;

R_4 et R_7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle en C_1-C_4, un groupe amino, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe acyl (C_2-C_4)-oxy ou un groupe acyl (C_2-C_4)-amino;

R_5 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe alkyle en C_1-C_4, un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe acyl (C_2-C_{14})-oxy, un groupe acyl (C_2-C_4)-amino ou un groupe triméthylsilyloxy;

R_6 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe amino, un groupe acyl (C_2-C_4)-oxy, un groupe acyl (C_2-C_4)-amino, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe hydroxyalkyl (C_2-C_4)-amino; ou bien

R_5 et R_6 forment, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle méthylènedioxy éventuellement substitué par un groupement alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, ou un cycle carbonyldioxy;

sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un groupement OZ ou NHR_0, l'un au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant NHR_0 et deux au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant OZ et, dans le cas où Z représente un atome d'hydrogène, les deux groupes OH sont dans les positions 5 et 6, et au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un atome d'hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux représente un atome d'hydrogène, un seul radical parmi les radicaux R_4 à R_7 représente alors NHR_0 ou OZ, les autres radicaux représentant des groupes alkyle en C_1-C_4, le radical R_0 du groupement NHR_0 désignant un atome d'hydrogène, un groupement acyle en C_2-C_4 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4, et le radical Z du groupement OZ désignant un atome

d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_{14}, alkyle en C_1-C_4, ou triméthylsilyle; ou de l'un de ses sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

73. Procédé selon la revendication 72, caractérisé par le fait que le composé indolique de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le 4-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 4-hydroxy-5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 2-carboxy 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxyindole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le N-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy N-méthylindole, le 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-éthoxy N-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 7-hydroxy 3-méthylindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 5-hydroxy 3-méthylindole, le 5-acétoxy 6-hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le 6-N-β-hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6-β-hydroxyéthylaminoindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino 2,3,4,5-tétraméthylindole, le 6-amino 2,3,4-triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino 2,3,6-triméthylindole, le 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole, le 5,6-diméthoxyindole, le 5,6-méthylènedioxyindole, le 5,6-triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole, le 5,6-dibenzyloxyindole, et leurs sels d'addition.

74. Procédé selon la revendication 73, caractérisé par le fait que le composé indolique de formule (I) est le 5,6-dihydroxyindole.

75. Procédé selon la revendication 69, caractérisé par le fait que le pigment mélanique est obtenu par polymérisation oxydante ou enzymatique d'un précurseur mélanique choisi dans le groupe constitué par la L-tyrosine, la L-dopa, le catéchol et leurs dérivés.

76. Procédé selon la revendication 69, caractérisé par le fait que le pigment mélanique est obtenu par extraction de la mélanine de cheveux humains ou de l'encre de céphalopodes.

77. Procédé selon la revendication 69, caractérisé par le fait que le pigment mélanique est obtenu par culture de microorganismes produisant de la mélanine naturellement, par modification génétique ou par mutagenèse

78. Procédé selon la revendication 63, caractérisé par le fait que le pigment mélanique est un pigment mélanique composite synthétique déposé à la surface ou incorporé dans une charge particulaire inerte minérale ou organique.

79. Procédé selon la revendication 78, caractérisé par le fait que la charge particulaire est constituée par des particules minérales inertes de granulométrie inférieure à 20 000 nm.

80. Procédé selon la revendication 78, caractérisé par le fait que la charge particulaire est constituée par des particules d'un polymère naturel ou synthétique, organique ou inorganique à réseau réticulé, cristallin ou amorphe, de poids moléculaire compris entre 5 000 et 5 000 000.

81. Procédé selon la revendication 80, caractérisé par le fait que le polymère est choisi dans le groupe constitué par les polymères dérivés de la kératine, de la fibroïne de soie, de la chitine ou de la cellulose, les polyamides et les homo- ou copolymères résultant de la polymérisation de monomères mono- ou polyéthyléniques, aliphatiques ou aromatiques, à réseau réticulé, cristallin ou amorphe.

82. Procédé selon la revendication 81, caractérisé par le fait que le polymère est choisi dans le groupe constitué par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle), le poly(méthacrylate de méthyle) réticulé et la poly-β-alanine réticulée.

83. Procédé selon la revendication 80, caractérisé par le fait que le polymère est choisi dans le groupe constitué par les polymères réticulés de styrène/divinylbenzène, les polymères réticulés de méthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylèneglycol et les polymères réticulés de stéarate de vinyle/divinylbenzène.

84. Procédé selon la revendication 78, caractérisé par le fait que la charge particulaire est constituée par des particules à structure lamellaire, organiques ou minérales, de dimension inférieure à 50 000 nm.

85. Procédé selon la revendication 84, caractérisé par le fait que les particules de structure lamellaire sont constituées de feuillets pour lesquels le rapport entre la plus grande dimension et l'épaisseur est compris entre 2 et 100.

86. Utilisation d'une composition cosmétique contenant dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un tocophérol choisi parmi l'α-tocophérol, le β-tocophérol, le γ-tocophérol et le δ-tocophérol et leurs isomères, en association avec au moins un pigment mélanique dérivé de sources naturelles ou synthétiques pour le maquillage de la peau, ses phanères ou des cheveux, le pigment mélanique est présent dans la composition appliquée dans une proportion comprise entre 0,001 et 2% en poids, par rapport au poids total de la composition, le tocophérol est présent dans une proportion comprise entre 0,02 et 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

87. Utilisation selon la revendication 86, caractérisée en ce que le tocophérol est la vitamine E.

88. Utilisation selon la revendication 86, caractérisée par le fait que la proportion de pigment mélanique est comprise entre 0,05 et 0,5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

89. Utilisation selon la revendication 86, caractérisée par le fait que la proportion de tocophérol est comprise entre 0,02 et 6% en poids, par rapport au poids total de la composition.

90. Utilisation selon la revendication 86, 88 ou 89, caractérisée par le fait que le rapport pondéral tocophérol/pigment mélanique est compris entre 0,1 et 100.

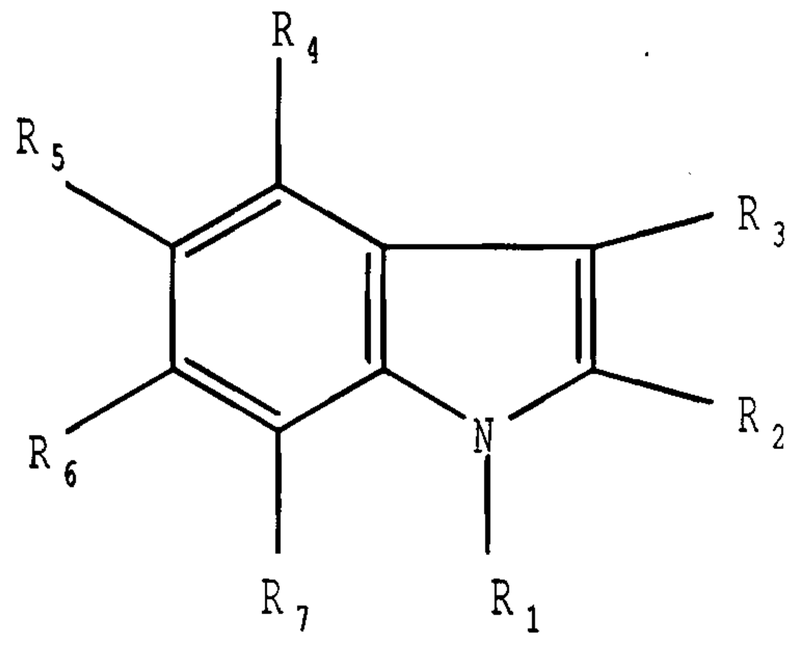
91. Utilisation selon la revendication 86, 88 ou 89, caractérisée par le fait que le rapport pondéral tocophérol/pigment mélanique est compris entre 0,5 et 50.

92. Utilisation selon la revendication 86, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est obtenu par oxydation d'au moins un composé indolique, par polymérisation oxydante ou enzymatique d'un précurseur mélanique, par extraction de la mélanine de substances naturelles ou par culture de microorganismes produisant de la mélanine.

93. Utilisation selon la revendication 86 ou 92, caractérisée par le fait que le pigment mélanique a un diamètre moyen compris entre 10 nm et 50 000 nm.

94. Utilisation selon la revendication 86 ou 92, caractérisée par le fait que le pigment mélanique a un diamètre moyen compris entre 30 nm et 20 000 nm.

95. Utilisation selon la revendication 92, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est obtenu par oxydation d'au moins un composé indolique de formule:



(I)

dans laquelle:

R_1 et R_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4, un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy (C_1-C_4)-carbonyle;

R_4 et R_7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle en C_1-C_4, un groupe amino, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe acyl (C_2-C_4)-oxy ou un groupe acyl (C_2-C_4)-amino;

R_5 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe alkyle en C_1-C_4, un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe acyl (C_2-C_{14})-oxy, un groupe acyl (C_2-C_4)-amino ou un groupe triméthylsilyloxy;

R_6 représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe amino, un groupe acyl (C_2-C_4)-oxy, un groupe acyl (C_2-C_4)-amino, un groupe triméthylsilyloxy ou un groupe hydroxyalkyl (C_2-C_4)-amino; ou bien

R_5 et R_6 forment, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, un cycle méthylènedioxy éventuellement substitué par un groupement alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4, ou un cycle carbonyldioxy;

sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un groupement OZ ou NHR_0, l'un au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant NHR_0 et deux au plus des radicaux R_4 à R_7 représentant OZ et, dans le cas où Z représente un atome d'hydrogène, les deux groupes OH sont dans les positions 5 et 6, et au moins l'un des radicaux R_4 à R_7 représente un atome d'hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux représente un atome d'hydrogène, un seul radical parmi les radicaux R_4 à R_7 représente alors NHR_0 ou OZ, les autres radicaux représentant des groupes alkyle en C_1-C_4, le radical R_0 du groupement NHR_0 désignant un atome d'hydrogène, un groupement acyle en C_2-C_4 ou hydroxyalkyle en C_2-C_4, et le radical Z du groupement OZ désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C_2-C_{14}, alkyle en C_1-C_4, ou triméthylsilyle; ou de l'un de ses sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

96. Utilisation selon la revendication 95, caractérisée par le fait que le composé indolique de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le 4-hydroxyindole, le 5-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 4-hydroxy-5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 2-carboxy 5-hydroxyindole, le 5-hydroxy 6-méthoxyindole, le 6-hydroxy 7-méthoxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le N-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 2-carboxy 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy N-méthylindole, le 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-éthoxy N-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2-méthylindole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 7-hydroxy 3-méthylindole, le 5-hydroxy 6-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 5-hydroxy 3-méthylindole, le 5-acétoxy 6-hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le 6-N-β-hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 6-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6-β-hydroxyéthylaminoindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino 2,3,4,5-tétraméthylindole, le 6-amino 2,3,4-triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino 2,3,6-triméthylindole, le 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole, le 5,6-diméthoxyindole, le 5,6-méthylènedioxyindole, le 5,6-triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole, le 5,6-dibenzyloxyindole, et leurs sels d'addition.

97. Utilisation selon la revendication 96, caractérisée par le fait que le composé indolique de formule (I) est le 5,6-dihydroxyindole.

98. Utilisation selon la revendication 92, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est obtenu par polymérisation oxydante ou enzymatique d'un précurseur mélanique choisi dans le groupe constitué par la L-tyrosine, la L-dopa, le catéchol et leurs dérivés.

99. Utilisation selon la revendication 92, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est obtenu par extraction de la mélanine de cheveux humains ou de l'encre de céphalopodes.

100. Utilisation selon la revendication 92, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est obtenu par culture de microorganismes produisant de la mélanine naturellement, par modification génétique ou par mutagenèse.

101. Utilisation selon la revendication 86, caractérisée par le fait que le pigment mélanique est un pigment mélanique composite synthétique déposé à la surface ou incorporé dans une charge particulaire inerte minérale ou organique.

102. Utilisation selon la revendication 101, caractérisée par le fait que la charge particulaire est constituée par des particules minérales inertes de granulométrie inférieure à 20 000 nm.

103. Utilisation selon la revendication 101, caractérisée par le fait que la charge particulaire est constituée par des particules d'un polymère naturel ou synthétique, organique ou inorganique à réseau réticulé, cristallin ou amorphe, de poids moléculaire compris entre 5 000 et 5 000 000.

104. Utilisation selon la revendication 103, caractérisée par le fait que le polymère est choisi dans le groupe constitué par les polymères dérivés de la kératine, de la fibroïne de soie, de la chitine ou de la cellulose, les polyamides et les homo- ou copolymères résultant de la polymérisation de monomères mono- ou polyéthyléniques, aliphatiques ou aromatiques, à réseau réticulé, cristallin ou amorphe.

105. Utilisation selon la revendication 104, caractérisée par le fait que le polymère est choisi dans le groupe constitué par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle), le poly(méthacrylate de méthyle) réticulé et la poly-β-alanine réticulée.

106. Utilisation selon la revendication 103, caractérisée par le fait que le polymère est choisi dans le groupe constitué par les polymères réticulés de styrène/divinylbenzène, les polymères réticulés de méthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylèneglycol et les polymères réticulés de stéarate de vinyle/divinylbenzène.

107. Utilisation selon la revendication 101, caractérisée par le fait que la charge particulaire est constituée par des particules à structure lamellaire, organiques ou minérales, de dimension inférieure à 50 000 nm.

108. Utilisation selon la revendication 107, caractérisée par le fait que les particules de structure lamellaire sont constituées de feuillets pour lesquels le rapport entre la plus grande dimension et l'épaisseur est compris entre 2 et 100.

109. Utilisation selon la revendication 86, caractérisée par le fait que la composition se présente sous forme de lotion, lotion épaissie, gel, dispersion vésiculaire, dispersion de nanoparticules, crème, lait, poudre, pommade, bâtonnet solide, mousse ou spray.

110. Utilisation selon la revendication 86, caractérisée par le fait que la composition contient en outre au moins un adjuvant cosmétiquement acceptable choisi dans le groupe constitué par les corps gras, les solvants organiques, les silicones, les épaississants, les adoucissants, les filtres solaires UV-A, UV-B ou à bande large, les agents anti-mousses, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les tensio-actifs, les charges, les séquestrants, les polymères anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants et les pigments d'oxyde métallique.

111. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 86 à 89, 92 et 95 à 110, caractérisée par le fait que la composition constitue une composition protectrice de l'épiderme humain contre les radicaux libres et qu'elle se présente sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme d'émulsion, de crème ou lait, sous forme de pommade, sous forme de gel, sous forme de bâtonnet solide ou de mousse aérosol.

112. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 86 à 89, 92 et 95 à 110, caractérisée par le fait que la composition constitue une composition antisolaire ou autobronzante protectrice de l'épiderme humain contre les radicaux libres, et par le fait qu'elle contient en outre au moins un agent antisolaire ou autobronzant et qu'elle se présente sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme d'émulsion, de crème ou lait, sous forme de pommade, sous forme de gel, sous forme de bâtonnet solide ou de mousse aérosol.

113. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 86 à 89, 92 et 95 à 110, caractérisée par le fait que la composition constitue une composition protectrice des cheveux contre les radicaux libres et qu'elle se présente sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou composition à rincer, à appliquer avant, ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, sous forme de lotion ou de gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

114. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 86 à 89, 92 et 95 à 110, caractérisée par le fait que la composition appliquée constitue un produit de maquillage des cils, de sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme de crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, ligneur ou mascara et se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse.

115. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 86 à 89, 92 et 95 à 110, caractérisée par le fait que la composition constitue un produit de maquillage des cheveux et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, sous forme d'émulsion eau-dans-huile ou huile-dans-eau ou sous forme d'une suspension ou d'un gel.