



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1991/09/19
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1992/04/16
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2005/07/26
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1992/05/12
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1991/000738
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1992/005761
(30) Priorité/Priority: 1990/09/27 (87814) LU

(51) Cl.Int.⁵/Int.Cl.⁵ A61K 7/00
(72) Inventeur/Inventor:
GROLLIER, JEAN-FRANCOIS, FR
(73) Propriétaire/Owner:
L'OREAL, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE COMPORTANT UNE DISPERSION DE VESICULES LIPIDIQUES AINSI QUE
DES PIGMENTS MELANIQUES
(54) Title: COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A DISPERSION OF LIPID VESICLES AS WELL AS MELANIC
PIGMENTS

(57) **Abrégé/Abstract:**

Cette composition à base de vésicules lipidiques dispersées dans une phase externe est caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un pigment mélanique dans la phase aqueuse externe. Les pigments mélaniques peuvent être supportés sur des charges particulières fines, minérales ou polymériques, ou encore lamellaires. La composition obtenue est utilisable dans le domaine de la cosmétique où elle permet l'obtention d'une dispersion très homogène du pigment mélanique pouvant se répartir uniformément sur la peau ou les cheveux ; elle augmente la durée de la protection des matières kératiniques contre les effets nocifs des radiations ultraviolettes ; elle favorise le bronzage de la peau et lui communique une couleur uniforme et un meilleur aspect ; elle colore les cheveux gris ; et elle engendre un stockage amélioré du pigment mélanique dans la couche cornée.



ABREGE

COMPOSITION COSMETIQUE COMPORTANT UNE DISPERSION DE
VESICULES LIPIDIQUES AINSI QUE DES PIGMENTS MELANIQUES, ET
5 SON UTILISATION.

Cette composition à base de vésicules lipi-
diques dispersées dans une phase externe est caractérisée par
le fait qu'elle contient au moins un pigment mélanique
10 dans la phase aqueuse externe. Les pigments
mélaniques peuvent être supportés sur des charges
particulaires fines, minérales ou polymériques, ou encore
lamellaires. La composition obtenue est utilisable dans le
domaine de la cosmétique où elle permet l'obtention d'une
15 dispersion très homogène du pigment mélanique pouvant se
répartir uniformément sur la peau ou les cheveux ; elle
augmente la durée de la protection des matières
kératiniques contre les effets nocifs des radiations
ultraviolettes ; elle favorise le bronzage de la peau et
20 lui communique une couleur uniforme et un meilleur aspect ;
elle colore les cheveux gris ; et elle engendre un stockage
amélioré du pigment mélanique dans la couche cornée.

COMPOSITION COSMETIQUE COMPORTANT UNE DISPERSION DE VESICULES LIPIDIQUES AINSI QUE DES PIGMENTS MELANIQUES, ET SON UTILISATION.

La présente invention est relative à une
5 composition cosmétique à base de vésicules lipidiques, ladite composition renfermant des pigments mélaniques, ainsi qu'à son utilisation, notamment pour la protection des matières kératiniques, en particulier de la peau et des
10 cheveux, contre les radiations ultraviolettes, et pour la pigmentation de la peau et des cheveux afin notamment de les colorer d'une couleur proche de celle de la pigmentation naturelle.

Des compositions à base de vésicules lipidiques sont déjà connues, notamment dans le domaine précité. Les
15 vésicules lipidiques, se présentant généralement sous la forme de dispersions aqueuses, sont caractérisées par une structure lamellaire de feuilletts constitués d'au moins une bi-couche lipidique, et encapsulant une phase aqueuse pouvant comprendre des substances actives hydrosolubles, lesquelles
20 sont ainsi protégées des conditions extérieures.

Les vésicules peuvent être obtenues à partir de lipides ioniques et/ou de lipides non-ioniques : le terme "vésicule" utilisé dans la présente demande englobe tous les cas.

25 La protection naturelle de la peau humaine contre les radiations ultraviolettes est fonction de la quantité de pigment mélanique présent dans les mélanocytes, et ce taux varie suivant les différents types de peau, claires à foncées. Ce rôle photoprotecteur de la mélanine
30 est bien connu. C'est ainsi que chez les individus présentant une peau de type I, II, III, qui ne produit pas la mélanine en quantité suffisante, l'exposition prolongée au soleil peut entraîner un vieillissement prématuré de la peau et des cancers cutanés.

35 Pour pallier l'insuffisance de ce pigment dans l'épiderme, on a déjà proposé d'appliquer de la mélanine sur la peau. Cependant, l'application topique de la

mélanine pose des problèmes au niveau de sa mise en oeuvre dans les compositions, en raison d'une mise en dispersion et d'une compatibilité difficiles dans les supports utilisés en cosmétique. La complexité de ces problèmes
5 limite donc son utilisation.

Par ailleurs, toujours pour pallier l'insuffisance de ce pigment dans l'épiderme, on a également proposé, conformément aux demandes de brevets français FR-A-2 623 716 et FR-A-2 624 374, d'utiliser dans les compositions bronzantes
10 ou solaires, des précurseurs de mélanine, tels que la L-tyrosine ou des dérivés hydrosolubles de la L-tyrosine, qui, en franchissant la barrière cutanée, sont transformés en L-tyrosine métabolisable et conduisent à la formation de mélanine dans la peau humaine. Les demandes de brevet
15 précitées proposent ainsi des compositions à base de phases lamellaires lipidiques hydratées ou de liposomes contenant de la tyrosine ou un dérivé de tyrosine. L'efficacité de telles compositions est néanmoins limitée en raison de l'utilisation d'un précurseur de pigment mélanique.
20 Dans EP-A 0 386 680 est décrit un procédé de bronzage de la peau qui consiste à appliquer sur la peau une composition contenant une certaine quantité de mélanine complexée avec des liposomes, la mélanine étant soit dans les parois lipidiques des liposomes,
25 soit dans la phase aqueuse encapsulée.

Selon l'invention, on a maintenant découvert d'une façon surprenante qu'une composition sous forme de dispersion de vésicules de lipides amphiphiles ioniques et/ou non-ioniques, contenant dans la phase
30 externe au moins un pigment mélanique déjà formé, permettrait de remédier aux problèmes rencontrés jusqu'ici en constituant une composition cosmétique avantageuse sous plusieurs aspects :

- elle permet l'obtention d'une dispersion très
35 homogène du pigment mélanique qui peut ainsi être réparti uniformément sur la peau ou les cheveux ;

- elle permet l'obtention d'une composition stable
notamment sous irradiation U.V. ; on a en
particulier observé qu'il n'y a pas de peroxydation
donc pas de rancissement des corps gras ;
 - 5 - elle augmente la durée de la protection des matières
kératiniques contre les effets nocifs des radiations
ultraviolettes et permet de potentialiser l'effet
protecteur ;
 - elle favorise le bronzage de la peau et lui
10 communique une couleur uniforme et un meilleur
aspect ;
 - elle colore les cheveux gris ; et
-

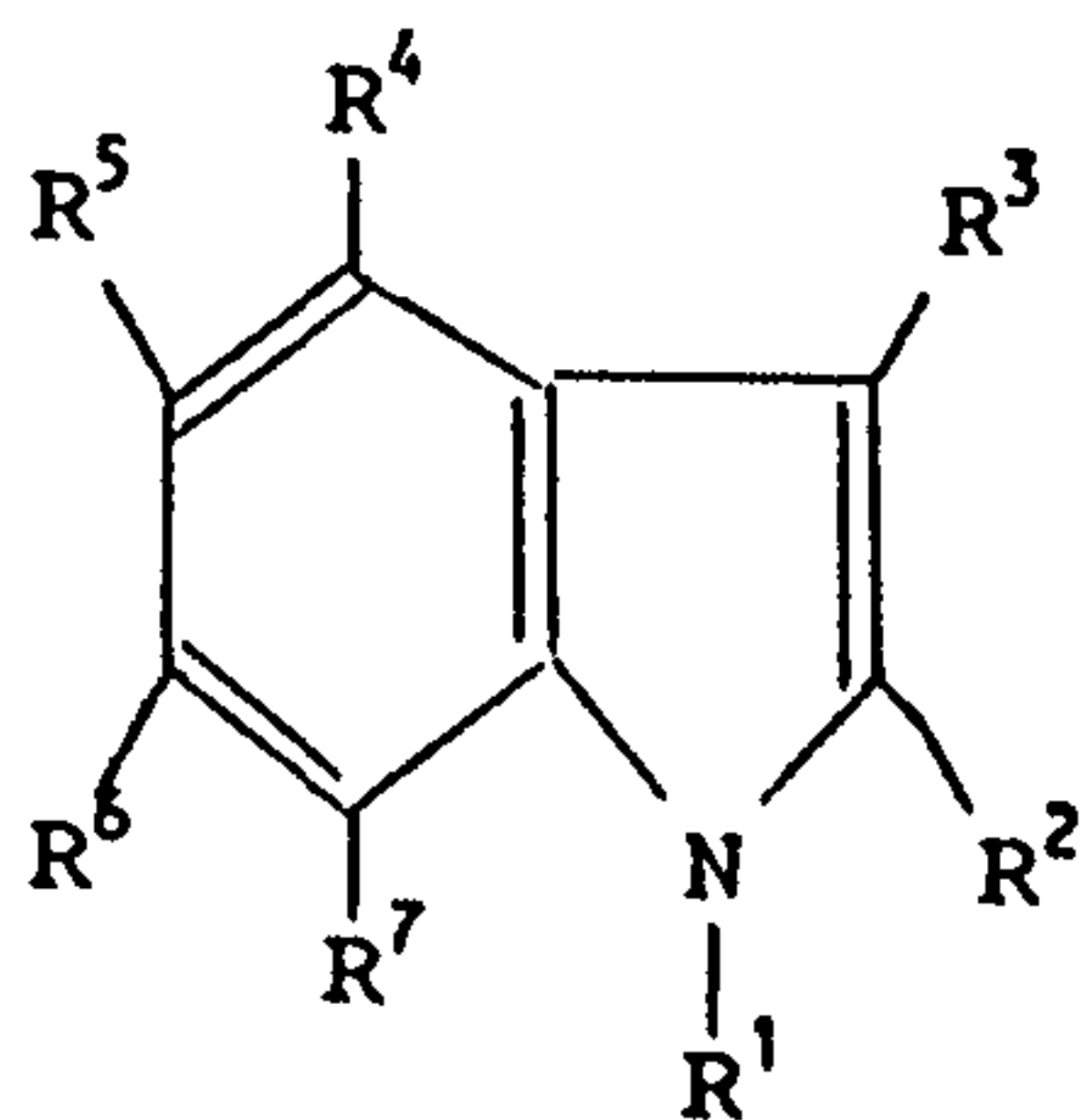
- elle engendre un stockage amélioré du pigment mélanique dans la couche cornée.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique comportant, en dispersion aqueuse, des vésicules lipidiques à structure lamellaire encapsulant une phase aqueuse, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un pigment mélanique, ayant une dimension de particule comprise entre environ 500 nm et 50.000 nm, en mélange avec les vésicules dans la phase externe de la dispersion.

Une partie de ce pigment mélanique peut éventuellement être présent dans la phase encapsulée des vésicules.

Le (ou les) pigment(s) mélanique(s) peuvent être obtenus (A) par oxydation d'au moins un composé indolique, (B) par polymérisation oxydante ou enzymatique de précurseurs mélaniques, ou (C) par extraction de la mélanine à partir de substances en contenant.

(A) 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 :

- R¹ et R³ représentent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène ou alkyle en C₁-C₄ ;
- R² représente hydrogène, alkyle en C₁-C₄, carboxyle ou (alcoxy en C₁-C₄)-carbonyle ;

- R^4 et R^7 représentent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, hydroxy, alkyle en C_1-C_4 , amino, alcoxy en C_1-C_4 , (acyl en C_2-C_4)-oxy, (acyl en C_2-C_4)-amino ;
 - R^5 représente hydrogène, hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , alkyle en C_1-C_4 , halogène, amino, (acyl en C_2-C_4)-oxy, (acyl en C_2-C_4)-amino, triméthylsilyloxy ;
 - R^6 représente hydrogène, hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino, (acyl en C_2-C_4)-oxy, (acyl en C_2-C_4)-amino, triméthylsilyloxy, (hydroxyalkyl en C_2-C_4)-amino ;
 - R^5 et R^6 pouvant également former, 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 bien un cycle carbonyldioxy ;
 - au moins l'un des radicaux R^4 à R^7 représente en outre un groupement OZ ou NHR^0 avec au plus un des radicaux R^4 à R^7 représentant NHR^0 ; et au plus deux des radicaux R^4 à R^7 représentent OZ et, dans le cas où Z représente hydrogène, les deux OH sont dans les positions 5 et 6 ; et au moins l'un des radicaux R^4 à R^7 représente hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux représente hydrogène, un seul radical parmi R^4 à R^7 représente alors NHR^0 ou OZ, les autres radicaux représentant alkyle en C_1-C_4 ;
 - le R^0 du groupement NHR^0 désignant hydrogène, acyle en C_2-C_4 , hydroxyalkyle en C_2-C_4 , et le Z du groupement OZ désignant hydrogène, acyle en C_2-C_4 , alkyle en C_1-C_4 , ou triméthylsilyle,
- et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

Ces composés indoliques 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-carboxyl 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-carboxyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthyl indole, le 2-carboxyl 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy N-méthylindole, le
 5 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
 10 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-carboxyl 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le 6-N- β -hydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le
 15 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
 20 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 et le 5,6 dibenzyloxyindole, et les sels d'addition de ces composés.

25 Le 5,6-dihydroxyindole et le 6-hydroxyindole sont particulièrement préférés.

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
 30 catalyseur métallique d'oxydation tel, 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
 35 choisi de telle façon qu'il solubilisera rapidement le composé indolique de formule (I). Parmi ces solvants, on peut citer, à titre d'exemples, les alcools inférieurs en

C₁-C₄, tels que l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tert.-butylique, les alkylène-glycols, tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, les alkyléthers d'alkylèneglycols, tels que les éthers mono-
5 méthylique, monoéthylique et monobutylique de l'éthylène-glycol, 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
10 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
15 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,
20 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
25 diimines telles que définies dans la demande EP-A-0 376 776. 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
30 enzymatique.

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

(B) 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.

5 (C) Les pigments mélaniques selon l'invention peuvent enfin provenir de l'extraction de la mélanine de substances 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
10 purifié avant son utilisation.

On utilise, de préférence, les pigments cités dans le paragraphe (A) obtenus par oxydation d'au moins un composé indolique et dans le paragraphe (C) obtenus par extraction de la mélanine à partir de
15 substances en contenant.

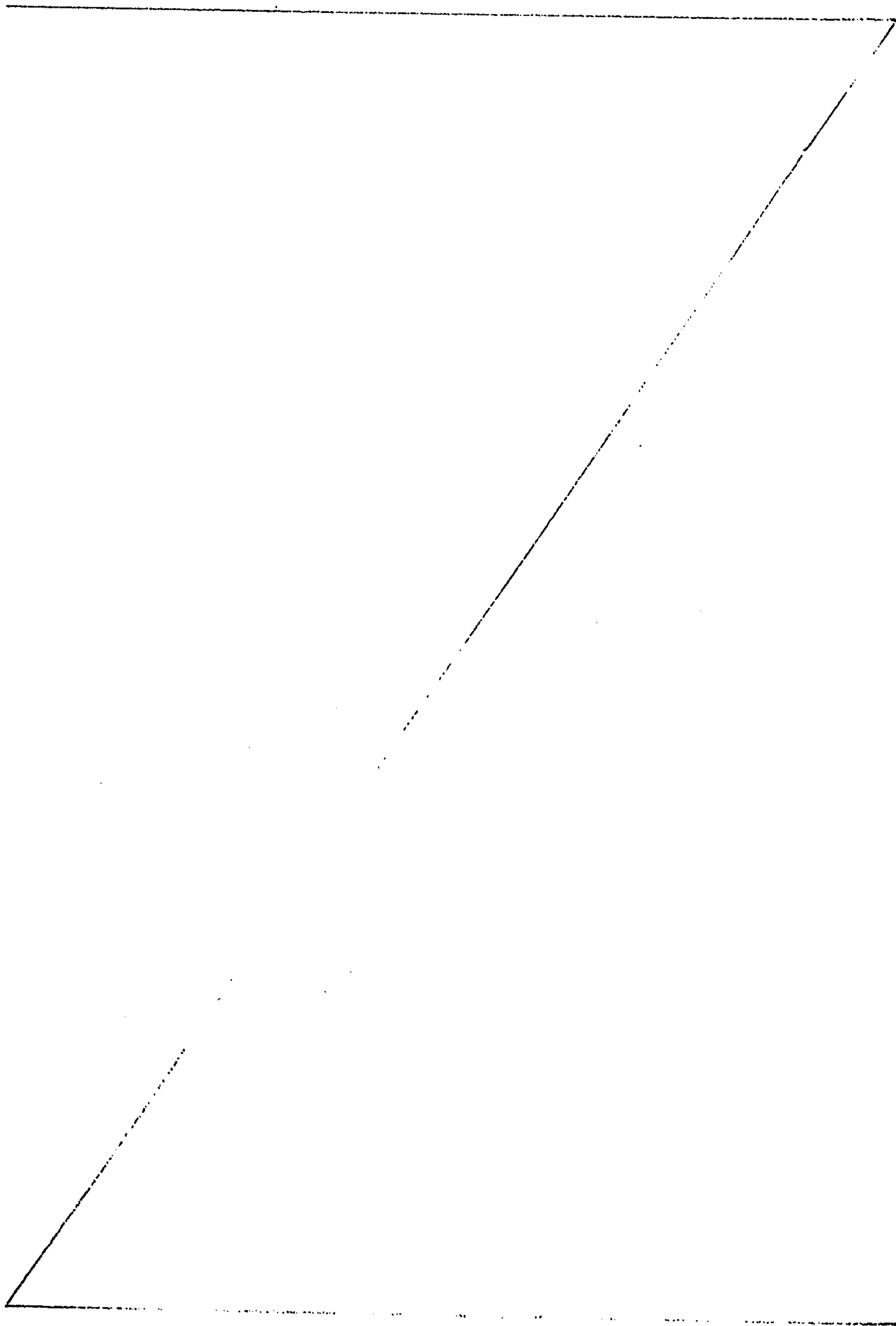
Conformément à une mise en oeuvre particulière de l'invention, le (ou les) pigment(s) mélanique(s) est (ou sont) associé(s) à au moins une charge particulière pour constituer un pigment mélanique composite. Dans ce cas, le
20 (ou les) pigment(s) mélanique(s) peut (ou peuvent) résulter de l'oxydation 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
25 température ambiante jusqu'à environ 100°C, ou encore 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
30 celles mentionnées ci-dessus.

Selon un premier mode de réalisation, la charge particulière est une charge minérale inerte de granulométrie inférieure à 20 000 nm, notamment inférieure à 10 000 nm et voisine de 5 000 nm, constituée avantageusement de particules de carbonate de
35 calcium, de silice ou d'oxyde de titane. De tels pigments mélaniques composites, déposés sur charge minérale, sont

décrits, ainsi que leur préparation, dans la demande de brevet français FR-A-2 618 069.

Selon un deuxième mode de réalisation de la présente invention, la charge particulière est une charge



polymérique inerte, de granulométrie inférieure à 100 000 nm, notamment de 10 à 50 000 nm, choisie avantageusement parmi les polymères naturels ou synthétiques, organiques ou inorganiques, à réseau réticulé, cristallin ou amorphe, 5 ayant un poids moléculaire compris entre 5000 et 5 000 000. Des pigments mélaniques composites sur charge polymérique ainsi que leur préparation sont décrits dans la demande de brevet luxembourgeois LU-A- 87 429.

Les polymères organiques ou synthétiques sont, 10 en particulier, choisis parmi les polymères dérivés de la kératine, de la chitine ou de la cellulose, ou parmi les polyamides ou des homo- ou copolymères résultant de la polymérisation de monomères mono- ou polyéthyléniques, aliphatiques ou aromatiques, à réseau réticulé, cristallin 15 ou amorphe.

Les polymères dérivés de la kératine sont choisis parmi les kératines animales ou humaines. D'autres polymères dérivés de la kératine utilisables sont des kératines modifiées chimiquement, ayant un 20 poids moléculaire compris entre 10 000 et 250 000 et, en particulier, la kératine partiellement hydrolysée (ou hydrolysate de kératine), ayant un poids moléculaire compris entre 50 000 et 200 000 ; cet hydrolysate est, de préférence, obtenu par hydrolyse 25 alcaline modérée ; des produits de ce type sont, par exemple, vendus sous la dénomination de "KERASOL*" par la Société "CRODA". D'autres kératines modifiées sont les kératines sulfoniques d'un poids moléculaire compris entre 10 000 et 100 000, obtenues par oxyda- 30 tion de tout ou partie des liaisons disulfure des groupements cystine de la kératine en groupements acide cystéique. On peut également mentionner, comme dérivé kératinique, la fibroïne de soie.

Les polymères dérivés de la chitine comprennent 35 d'abord la chitine, qui est un polymère naturel, et le dérivé désacétylé de la chitine connue sous la * (marque de commerce)

dénomination de chitosane, obtenu par saponification des groupements acétyle de la chitine. Le chitosane, tel que proposé dans le commerce, est partiellement acétylé et contient 70 à 90% en poids de chitosane. On peut également l'utiliser sous la forme de sels insolubles, tels que les sulfates et phosphates. Des produits de ce type sont vendus, par exemple, sous la dénomination de "KYTEX*" par la société "HERCULES".

10 Les polymères cellulosiques sont choisis plus particulièrement parmi les celluloses microcristallines, telles que les produits vendus sous la dénomination d'"AVICEL*" par la société "FMC CORPORATION".

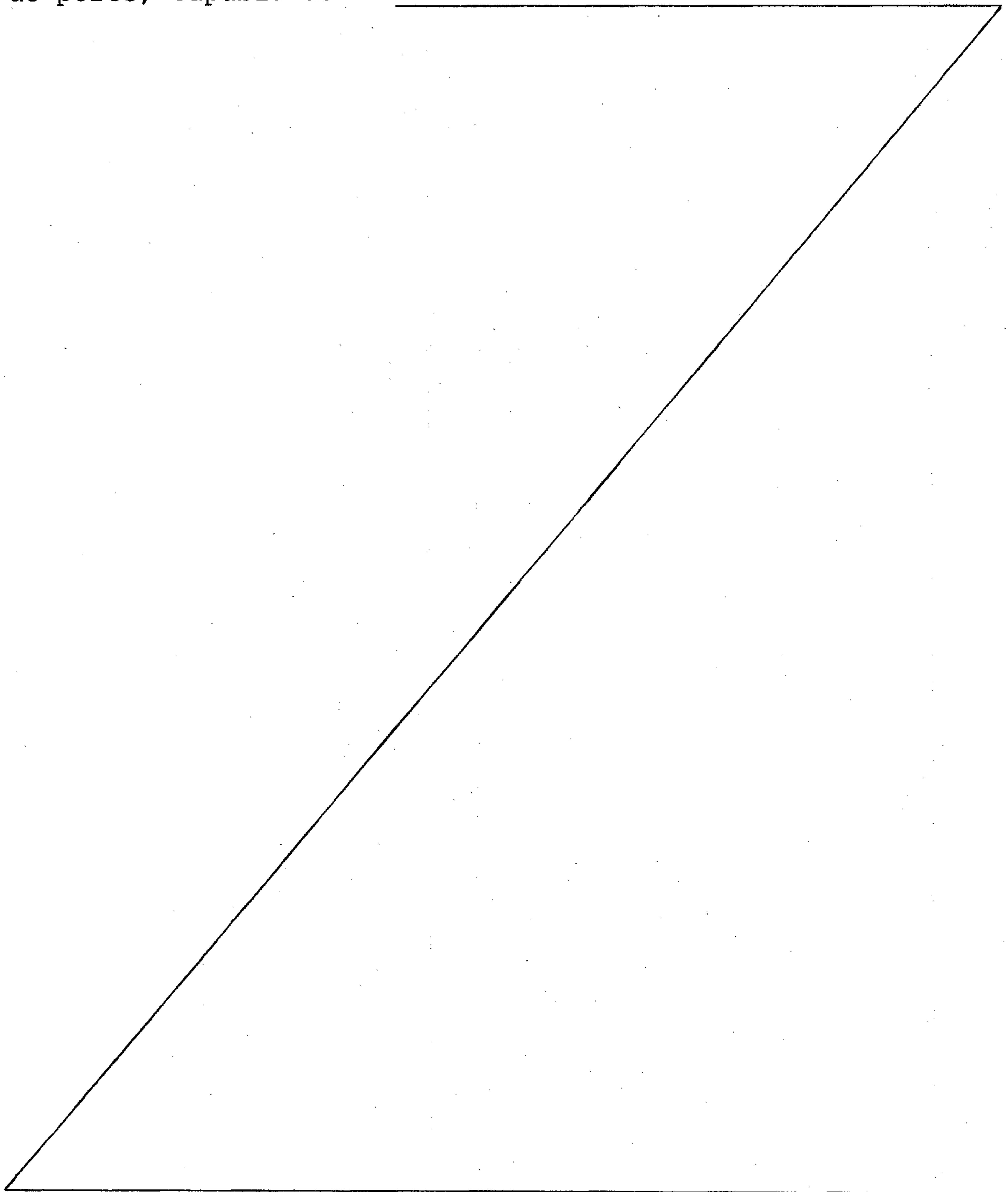
Parmi les polymères synthétiques, on peut tout particulièrement citer le polyéthylène, le polypropylène, les polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle) vendus sous les dénominations "MICROPEARL M*" et "MICROPEARL M100*" par la Société "SEPPIC", le poly(méthacrylate de méthyle) réticulé, tel que le produit vendu sous la dénomination de "MICROPEARL M 305*" par la Société
20 "SEPPIC". D'autres polymères sont, en particulier, choisis parmi le poly- β -alanine réticulée, telle que décrite dans le brevet français 2 530 250, ou encore présentée avantageusement sous forme de microsphères présentant un très faible dispersité de taille, 85% en poids ayant une granulométrie comprise entre 28.000 et 46.000 nm, et 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,
30 tels que des polymères réticulés de styrène/divinylbenzène ou de méthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylène-

* (marques de commerce)

11a

glycol ou de stéarate de vinyle/divinylbenzène, tels que décrits dans les brevets WO-88/01164 et US-A-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. D'autres polymères de ce type sont des microsphères creuses d'un copolymère de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile, vendues sous la dénomination d'"EXPANCEL*" par la Société "KEMA NORD" ; ou encore des microsphères poreuses de polyamide 12, de polyamide 6 ou de copolyamide 6/12, vendues sous la dénomination d'"ORGASOL*" par la Société "ATOCHEM" ; ces microsphères ont, de préférence, une granulométrie comprise entre 10 000 et 50 000 nm.

On peut utiliser également des poudres de silicone qui sont des gommes, des résines et, plus particulièrement, des élastomères d'organopolysiloxane.

Selon un troisième mode de réalisation, la charge particulaire est une charge constituée par des particules à structure lamellaire, organiques ou minérales, ayant une dimension inférieure à 50 000 nm.

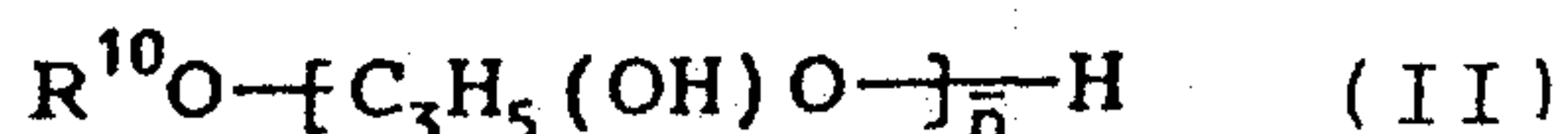
Les particules de structure lamellaire, constituées de feuillets pour lesquels le rapport entre la plus grande dimension et l'épaisseur est notamment compris entre 2 et 100, sont choisies en particulier parmi les produits suivants : la L-lauroyllysine, telle que le produit vendu sous la dénomination d'"AMIHOPE L.L.*" par la Société "AJINOMOTO" ; les microparticules de céramique éventuellement recouvertes de poudre de zirconium, telles que les produits vendus sous les appellations de "TORAYCERAM ZP 550*" et "ZP 4000*" par la Société "TORAY" ; le dioxyde de titane lamellaire, tel que les produits vendus sous les dénominations de "LUXELEN SILK D*" et "LUXELEN SS*" par la Société "SUMITOMO", le talc lamellaire, le nitrure de bore, tel que les produits vendus respectivement sous les dénominations "Nitrure de bore SF*" ou "SHP*" par les Sociétés "WACKER" et "KAWASAKI" ; le mica lamellaire, tel que le produit vendu sous la dénomination de "MICA CONCORD 1000*" par la Société "SCIAMA" ; l'oxychlorure de bismuth, tel que le produit vendu sous la dénomination de "PEARL GLO" par la Société "MALLINCKRODT". La dimension des particules de structure lamellaire utilisées conformément à * (marques de commerce)

l'invention, est, de préférence, inférieure à 50 000 nm et, en particulier, inférieure à 25 000 nm ; leur dimension est généralement supérieure à 500 nm ; elle est comprise, en particulier, entre 1 000 et 20 000 nm. Ces particules ont
 5 une épaisseur généralement supérieure à 10 nm. Ces particules lamellaires peuvent se présenter sous forme d'une structure stratifiée. Des détails et compléments concernant la structure et la préparation de ces pigments mélaniques sur charges lamellaires sont décrits dans la
 10 demande de brevet FR 2 664 498 déposée le 16 juillet 1990 au nom de la Société déposante.

Les vésicules des compositions conformes à l'invention sont préparées à partir d'une phase lipidique comprenant au moins un lipide amphiphile ionique et/ou un li-
 15 pide amphiphile non-ionique associé éventuellement à au moins un additif stabilisant, lesdites vésicules contenant une phase aqueuse encapsulée, laquelle peut contenir des produits cosmétiquement actifs tels que des agents hydratants ou des agents apaisants.

20 Parmi les lipides amphiphiles non-ioniques utilisables, on peut citer

(1) les éthers de polyglycérol, linéaires ou ramifiés, de formule :

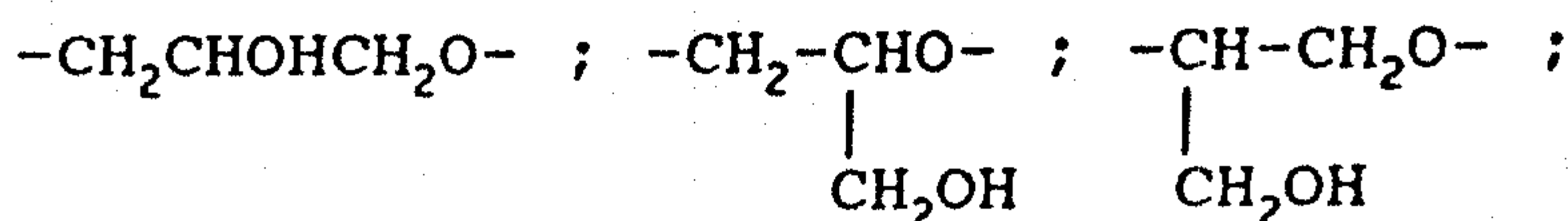


25

dans laquelle :

- $-C_3H_5(OH)O$ est représenté par les structures suivantes prises en mélange ou séparément :

30



- $\bar{n}$ est une valeur statistique moyenne comprise entre 2 et 6 ;
- R^{10} représente :

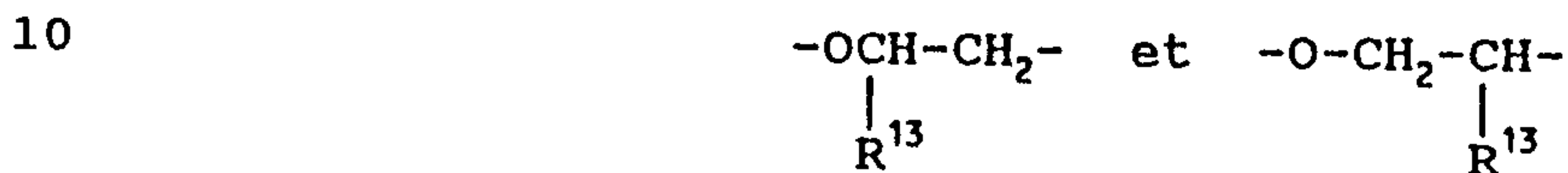
35

(a) une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, contenant de 12 à 18 atomes de carbone ;

(b) un reste $R^{11}CO$, où R^{11} est un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, en $C_{11}-C_{17}$;

(c) un reste $R^{12}-[-OC_2H_3(R^{13})-]-$, où :

- 5 . R^{12} peut prendre la signification (a) ou (b) donnée pour R^{10} ;
 . $OC_2H_3(R^{13})-$ est représenté par les structures suivantes, prises en mélange ou séparément :



où R^{13} prend la signification (a) donnée pour R^{10} ;

- 15 (2) les alcools gras polyoxyéthylénés, les stérols polyoxyéthylénés ;
 (3) les esters de polyols éventuellement polyoxyéthylénés ;
 (4) les cérebrosides ; et
 (5) le stéarate de polyglycérol oxyéthyléné.

20 Parmi les lipides amphiphiles ioniques utilisables, on peut citer :

- les phosphoaminolipides ;
 - les glycolipides ;
 - les phospholipides naturels, tels que la lécithine
 25 d'oeuf ou de soja, la sphingomyéline, la phosphatidylsérine, la dipalmitoylphosphatidylcholine et les lécithines hydrogénées.

On utilise, de préférence, les lipides amphiphiles non-ioniques ci-dessus et, en particulier,
 30 les éthers de polyglycérol de formule (II).

L'additif stabilisant est destiné, de façon connue, à modifier la perméabilité et/ou la charge superficielle des vésicules. Il est, de préférence, choisi
 35 dans le groupe formé par les stérols et les stabilisants anioniques. Le stérol est avantageusement le cholestérol.

Le stabilisant anionique est avantageusement choisi, d'une part, parmi les sels monosodiques ou disodiques d'(acyl en $C_{14}-C_{22}$)-glutamates, tel que le sel monosodique de l'acide N-stéaroylglutamique, les sels disodiques avec des radicaux acyles du coprah et du suif ou encore les radicaux cocoyle

et stéaroyle, et, d'autre part, parmi les esters phosphoriques d'alcools gras en $C_{12}-C_{22}$. De façon connue, on peut ajouter au(x) lipide(s) amphipile(s) à la fois un stérol et un stabilisant anionique.

5 Les vésicules ont avantageusement un diamètre moyen compris entre 10 et 1000 nm.

La phase lipidique des vésicules, constituée par les lipides et, le cas échéant le (ou les) stabilisant(s) associé(s) à ceux-ci, représente avantageusement de 0,1 à 10 16% et, de préférence, de 0,1 à 10% du poids total de la composition ; le(s) lipide(s) amphiphile(s) ionique(s) et/ou non-ionique(s) représente(nt) avantageusement de 0,1 à 16% et, de préférence, de 0,1 à 10% du poids total de la composition ; et l'additif stabilisant représente 15 avantageusement moins de 10% du poids total de la composition.

Selon l'invention, le pigment mélanique est introduit, sous agitation, dans la dispersion de vésicules déjà formées.

20 Dans les compositions selon l'invention, le (ou les) pigment(s) mélanique(s), éventuellement sur charge, est (ou sont) présent(s) dans des proportions comprises notamment entre 0,01 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

25 Les vésicules sont présentes dans des proportions comprises entre 0,5 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut se présenter sous forme de dispersion plus ou moins épaisse, de gel, de crème et de lait.

30 La composition selon l'invention peut également renfermer, outre le (ou les) pigment(s) mélanique(s) et les vésicules, des additifs cosmétiquement acceptables tels que la dihydroxyacétone, des précurseurs de mélanine tels que la tyrosine ; des silicones, notamment des gommes de

silicone et des mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (dénommé diméthiconol selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique (dénommé cyclométhicone selon la nomenclature du dictionnaire CTFA), tel que le produit
5 vendu sous la dénomination de "Q2-1401*" par la Société "DOW CORNING" ; des agents épaississants, tels que les acides polyacryliques réticulés notamment ceux vendus sous les dénominations commerciales de "CARBOPOL*" (par exemple 934
10 et 940) par la Société "GOODRICH", des dérivés cellulose-siques, tels que plus particulièrement une hydroxyéthyl-cellulose comme celle vendue sous la dénomination de "NATROSOL PLUS GRADE 330 CS*" par la Société "AQUALON", une gomme de xanthane, la bentonite, une émulsion de copolymère
15 acrylate d'ammonium/acrylamide réticulé, vendue sous la dénomination de "PAS 5161*" par la Société "HOECHST" ; et des adjuvants tels que des huiles minérales, végétales, des esters d'acide gras, des alcools gras, des filtres ultraviolets, des pigments minéraux, tels que le dioxyde de
20 titane, l'oxyde de zinc, l'oxyde de cérium et l'oxyde ferrique, des conservateurs, des parfums, des agents alcalinisants, des agents acidifiants, des agents stabilisants ou des colorants.

Enfin, l'invention porte sur l'utilisation de la composition telle que définie ci-dessus pour la protection
25 de la peau ou des cheveux contre les radiations ultraviolettes et pour la pigmentation de la peau ou des cheveux.

Les compositions décrites ci-dessus peuvent également être utilisées comme composition de maquillage (fonds de teint, mascaras, fards à paupière,
30 fards à joues) ou pour la coloration des cheveux.

Pour mieux faire comprendre l'objet de l'invention, on va en décrire maintenant, à titre d'exemples purement illustratifs et non-limitatifs,
35 plusieurs modes de mise en oeuvre.

* (marques de commerce)

EXEMPLE 1 : Crème solaire

Première étape : Préparation d'une dispersion aqueuse de vésicules

On utilise une phase lipidique formulée comme suit :

- Lipide amphiphile non-ionique de formule :



dans laquelle :

- $-C_3H_5(OH)O-$ est représenté par les structures suivantes, prises en mélange ou séparément :



- $\bar{n}$ est une valeur statistique moyenne égale à 3

15		3,8 g
-	Cholestérol	3,8 g
-	Dicétylphosphate	0,4 g

On fond, en agitant doucement à une température de 100°C-110°C, le mélange ayant la formulation ci-dessus, et, dans le mélange fondu, on introduit progressivement 16 g d'eau portée à 95°C, sous agitation lente, après quoi on agite vivement dans une turbine munie de pales, jusqu'à l'obtention d'une masse gélifiée blanc cassé.

On ajoute alors 2 g de glycérine et 16,9 g d'eau à 90-95°C. On maintient la température et l'agitation pendant 10 minutes.

Quand la température atteint 25°C, on affine le mélange par un passage dans un homogénéiseur haute pression à 5×10^7 Pa de type "RANNIE*" ou "GAULIN*".

* (marques de commerce)

On introduit ensuite 2 g d'eau renfermant un conservateur, puis on affine de nouveau à l'homogénéiseur haute pression.

5 Les vésicules ont un diamètre moyen de l'ordre de 300 nm.

Deuxième étape : Préparation de la crème

10 A la dispersion aqueuse de vésicules obtenue à la première étape, on ajoute les ingrédients suivants :

- Huile minérale 15 g
- p-Méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle commercialisé sous la dénomination de "PARSOL MCX*" par la Société "GIVAUDAN" 5 g
- 15 - Pigment mélanique obtenu par polymérisation oxydante du 5,6-dihydroxyindole en présence d'eau oxygénée en milieu ammoniacal 0,1 g
- Oxyde de fer jaune 0,04 g
- Oxyde de fer rouge 0,05 g
- 20 - Oxyde de titane (anatase) 3 g
- Acide polyacrylique réticulé (PM 4 000 000) commercialisé sous la dénomination de "CARBOPOL 940*" par la Société "GOODRICH" (agent épaississant) 0,42 g
- Triéthanolamine 0,4 g
- 25 - Eau 30 g
- Parfum, conservateurs qs

30 On introduit, dans la dispersion aqueuse de vésicules obtenue à la première étape, à 35°C, l'huile minérale, le p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle et du parfum, et on agite en turbine. On affine dans un homogénéiseur haute pression à 500 bars. On additionne ensuite le pigment mélanique, puis on effectue un passage du mélange obtenu dans un broyeur de type "FRYMA*" ou 35 "DYNOMILL*". On ajoute ensuite les oxydes métalliques et on effectue un nouveau passage au broyeur. On épaissit en dernier lieu le mélange dans une turbine à pales, en lui * (marques de commerce)

ajoutant un gel aqueux bien homogène constitué par l'agent épaississant dissous avec la triéthanolamine dans l'eau renfermant les conservateurs et le parfum.

La composition ainsi obtenue est mise en oeuvre par application topique à raison de 2 mg/cm² sur une zone de peau en une seule application. La zone de peau traitée est soumise à une irradiation ultraviolette (lampe OSRAM ULTRAVITALUX*) pendant 10 minutes à raison de 1 m W/cm². On constate que, une heure après l'irradiation, aucun érythème n'est visible sur la zone de peau testée alors que la même irradiation sur une autre zone de peau du même sujet conduit à un érythème en l'absence de tout traitement préalable.

EXEMPLE 2 : Crème autobronzante

15 Première étape : Préparation d'une dispersion aqueuse de vésicules

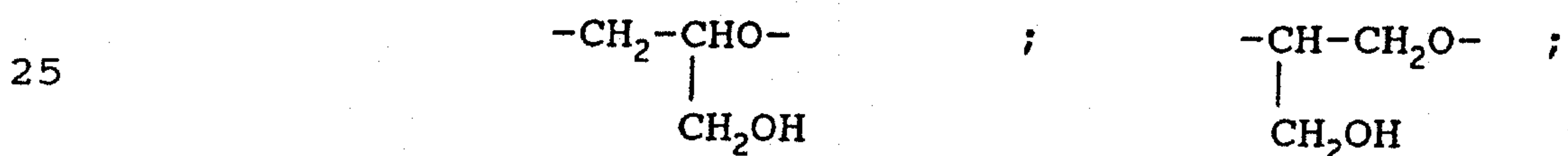
On utilise une phase lipidique formulée comme suit :

- Lipide amphiphile non-ionique de formule :



dans laquelle :

- -C₃H₅(OH)O- est représenté par les structures suivantes, prises en mélange ou séparément :

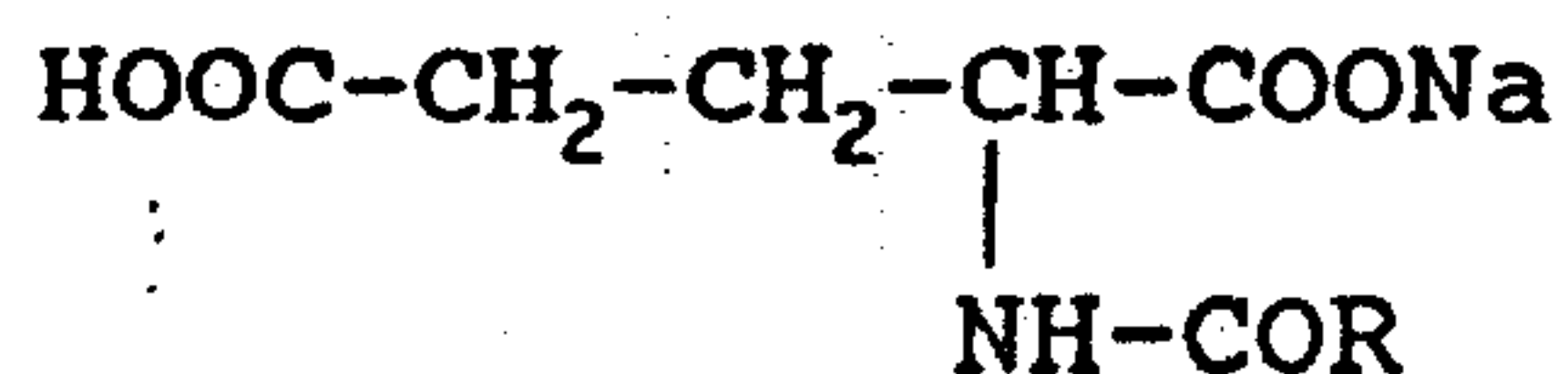


- $\bar{n}$ est une valeur statistique moyenne égale à 3

..... 3,8 g
- Cholestérol 3,8 g

* (marque de commerce)

- Sel monosodique du glutamate de formule :



- 5 dans laquelle R est un mélange de radicaux alcényle et/ou alkyle en C₁₃-C₂₁, dérivé des acides gras du suif, commercialisé sous la dénomination de "ACYLGLUTAMATE HS 11*" pas la Société "AJINOMOTO"

..... 0,4 g

- 10 On fond, en agitant doucement à une température de 100°C-110°C, le mélange ayant la formulation ci-dessus, et, dans le mélange fondu, on introduit progressivement 15 g d'eau portée à 95°C, sous agitation lente, après quoi on agite vivement dans une turbine munie de pales, jusqu'à
15 l'obtention d'une masse gélifiée blanc cassé.

On ajoute alors 5 g de glycérine et 13 g d'eau à 90-95°C. On maintient la température et l'agitation pendant 10 minutes.

- 20 Puis on abaisse la température à 60°C et on introduit 5 g de dihydroxyacétone en solution dans 3,8 g d'eau.

On affine le mélange obtenu par un passage dans un homogénéiseur haute pression à 500 bars de type "RANNIE*" ou "GAULIN*".

- 25 A 40°C, on introduit 0,8 g d'eau renfermant un conservateur, puis on affine de nouveau à l'homogénéiseur haute pression.

Les vésicules ont un diamètre moyen de l'ordre de 300 nm.

* (marques de commerce)

Deuxième étape : Préparation de la crème

A la dispersion aqueuse de vésicules obtenue à la première étape, on ajoute les ingrédients suivants :

- | | | |
|----|--|--------|
| 5 | - Huile minérale | 12 g |
| | - Pigment mélanique obtenu par polymérisation oxydante du 5,6-dihydroxyindole en présence d'eau oxygénée en milieu ammoniacal | 0,1 g |
| 10 | - Oxyde de fer jaune | 0,15 g |
| | - Oxyde de fer rouge | 0,1 g |
| | - Oxyde de titane (anatase) | 2,2 g |
| | - Hydroxyéthylcellulose commercialisée sous la dénomination de "NATROSOL PLUS GRADE 330 CS*" par la Société "AQUALON" (agent épaississant) | 0,5 g |
| 15 | - Eau | 30 g |
| | - Parfums, conservateur | qs |

On introduit, dans la dispersion aqueuse de vésicules obtenue à la première étape, à 35°C, l'huile minérale et du parfum, et on agite en turbine. On affine dans un homogénéiseur haute pression à 500 bars. On additionne ensuite le pigment mélanique ; puis on effectue un passage du mélange obtenu dans un broyeur de type "FRYMA*" ou "DYNOMILL*". On ajoute ensuite les oxydes métalliques et on effectue un nouveau passage au broyeur. On épaissit en dernier lieu le mélange dans une turbine à pales, en lui ajoutant un gel aqueux bien homogène constitué par l'agent épaississant dissous dans l'eau renfermant un conservateur et du parfum.

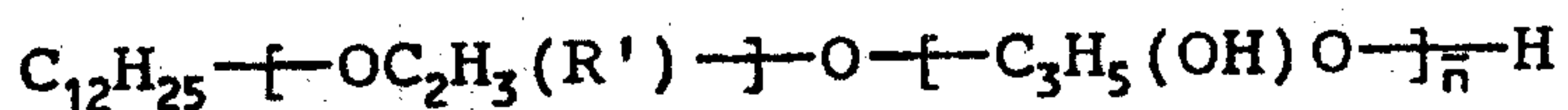
La composition ainsi obtenue est mise en oeuvre par application topique à raison de 2 mg/cm² sur une zone de peau en une seule application. Après quelques heures, la peau se colore en une couleur voisine de celle du bronzage naturel.

* (marques de commerce)

EXEMPLE 3 : Lait solaire

On prépare une composition ayant la formulation
5 suivante :

- Lipide amphiphile non-ionique de formule :

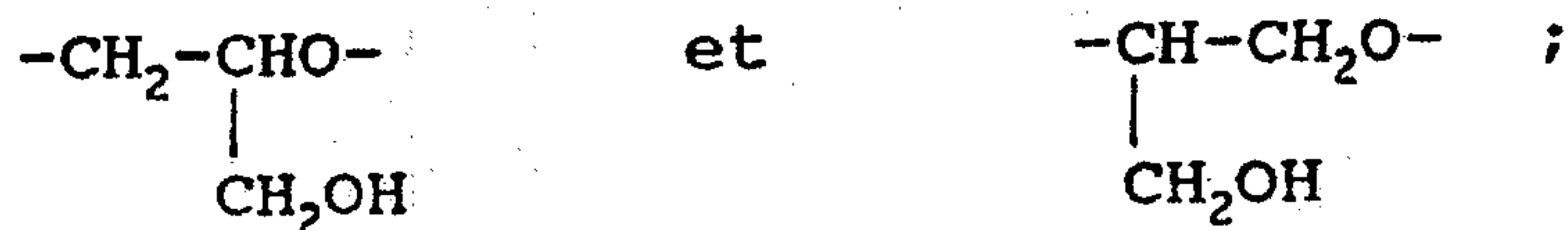


10

dans laquelle :

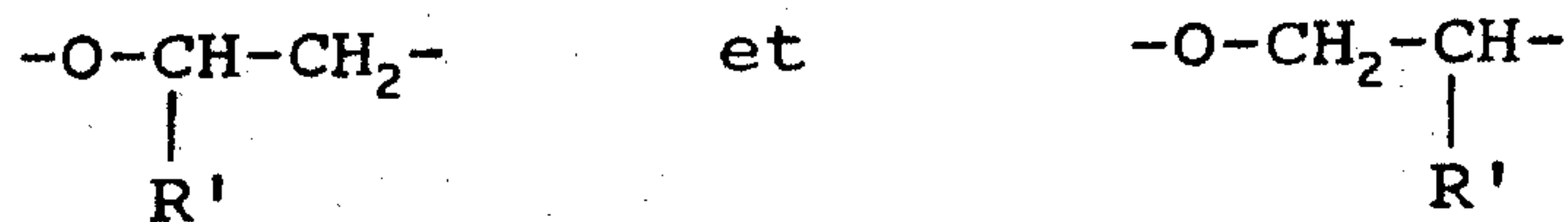
- $-C_3H_5(OH)O-$ est constitué par un mélange des radicaux :

15



- $-OC_2H_3(R')-$ est constitué par un mélange des radicaux :

20



25

- $\bar{n}$ est une valeur statistique moyenne égale à 6
- R' est un mélange des radicaux $C_{14}H_{29}$ et $C_{16}H_{33}$

30

.....	1,9 g
- Dimyristylphosphate	0,1 g
- Glycérine	1,5 g
- Huile de vaseline*	15 g

* (marque de commerce)

- Pigment mélanique obtenu par polymérisation oxydante du 5,6-dihydroxyindole en présence d'eau oxygénée en milieu ammoniacal, sur du nitrure de bore commercialisé sous la dénomination de "SH P2*" par la Société "KAWASAKI" 0,5 g
- Mélange d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne et d'octaméthylcyclotétrasiloxane (13:87 en poids), commercialisé sous la dénomination de "Q2-1401*" par la Société "DOW CORNING" 3,4 g
- Silicones volatiles 1,6 g
- 2-Ethylhexyl monococoate 3 g
- Acide polyacrylique réticulé (PM 4 000 000) commercialisé sous la dénomination de "CARBOPOL 940*" par la Société "GOODRICH" ... 0,35 g
- Triéthanolamine 0,33 g
- Eau 76 g
- Conservateurs, parfum qs

20 On fond, en agitant doucement à une température de 85°C, un mélange du lipide non-ionique et du dimyristylphosphate. Dans le mélange fondu, on introduit progressivement 4 g d'eau portée à 85°C, sous agitation lente, après quoi on agite vivement dans une turbine munie de pales, jusqu'à l'obtention d'une masse gélifiée blanc cassé.

On ajoute alors sous agitation rapide la glycérine et 42 g d'eau à 60°C. On maintient la température et l'agitation pendant 10 minutes. Puis on ajoute l'huile de vaseline* préalablement chauffée à 60°C.

Quand la température atteint 25°C, on affine le mélange par deux passages dans un homogénéiseur haute pression à 500 bars de type "RANNIE*" ou "GAULIN*".

On additionne ensuite le pigment mélanique sur nitrure de bore, puis on agite pendant 5 minutes. On ajoute alors le mélange des polysiloxanes, les silicones volatiles et le 2-éthylhexyl monococoate. On agite ensuite pendant 10 minutes.

* (marques de commerce)

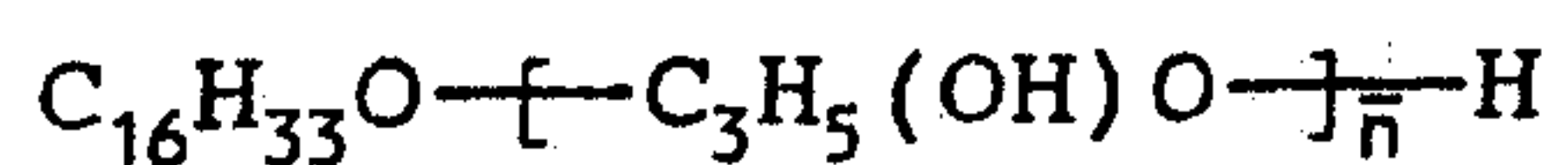
On épaissit en dernier lieu le mélange dans une turbine à pales, en lui ajoutant un gel aqueux bien homogène constitué par l'agent épaississant dissous avec la triéthanolamine dans 30 g d'eau renfermant des conservateurs et du parfum.

La composition ainsi obtenue est mise en oeuvre comme dans l'exemple 1. On observe les mêmes résultats.

EXEMPLE 4 : Crème après-soleil

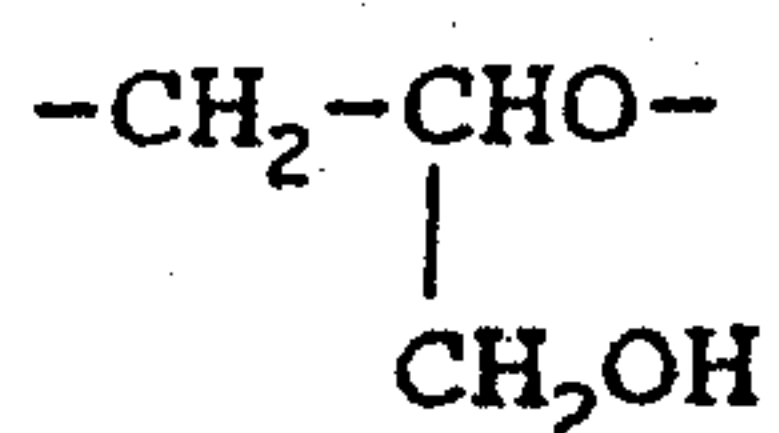
On prépare une composition selon la formulation suivante :

- Lipide non-ionique de formule :

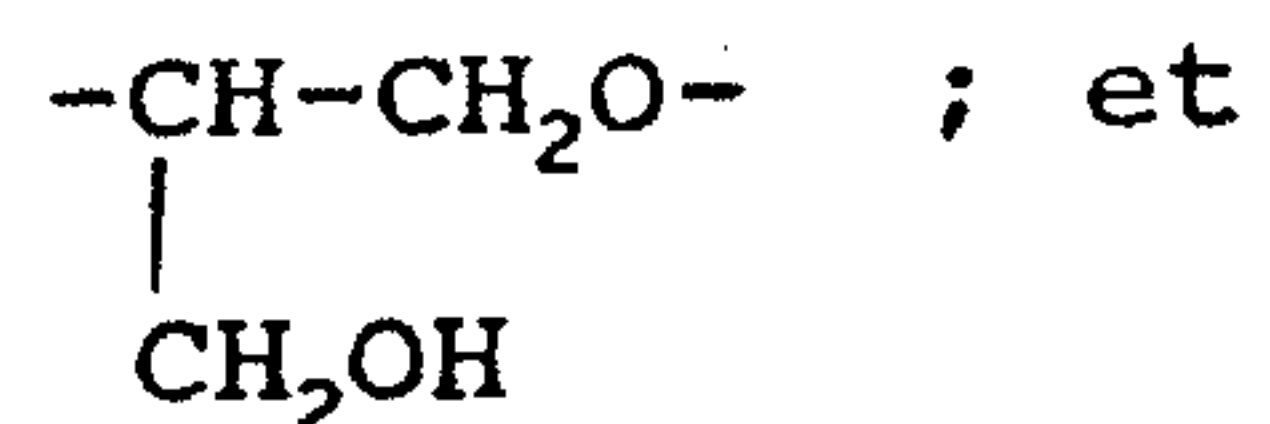


dans laquelle :

- $-C_3H_5(OH)O-$ est représenté par les structures suivantes, prises en mélange ou séparément :



;



- $\bar{n}$ est une valeur statistique moyenne égale à 3

		3,8 g
-	Cholestérol	3,8 g
-	Dicétylphosphate	0,4 g
-	Glycérine	2 g
-	Huile de vaseline*	15 g
-	Pigment mélanique obtenu par polymérisation oxydante du 5,6-dihydroxyindole en présence d'eau oxygénée en milieu ammoniacal, sur de l'oxychlorure de bismuth commercialisé sous la dénomination de "PEARL GLO UVR 1086*" par la Société "MALLINCKRODT"	0,5 g

* (marques de commerce)

- Dérivé terpénique (bisabolol) commercialisé sous la dénomination de "DRAGOSANTOL*" par la Société "DRAGOCO" 0,5 g
- 5 - Acide polyacrylique réticulé (PM 4 000 000) commercialisé sous la dénomination de "CARBOPOL 940*" par la Société "GOODRICH" ... 0,42 g
- Triéthanolamine 0,4 g
- Eau 88 g
- 10 - Conservateur, parfum qs

On fond, en agitant doucement à une température de 100°C-110°C, un mélange du lipide non-ionique, du cholestérol et du dicétylphosphate. Dans le mélange fondu, on introduit progressivement 16 g d'eau portée à 95°C, sous agitation lente, après quoi on agite vivement dans une turbine munie de pales, jusqu'à l'obtention d'une masse gélifiée blanc cassé.

On ajoute alors la glycérine et 42 g d'eau à 60°C. On maintient la température et l'agitation pendant 10 minutes. Puis on ajoute l'huile de vaseline*.

On affine le mélange obtenu par deux passages dans un homogénéiseur haute pression à 500 bars de type "RANNIE*" ou "GAULIN*".

On additionne ensuite le pigment mélanique sur oxychlorure de bismuth, et on agite pendant 5 minutes. On ajoute alors le dérivé terpénique.

On épaissit en dernier lieu le mélange dans une turbine à pales, en lui ajoutant un gel aqueux bien homogène constitué par l'agent épaississant dissous dans 30 g d'eau renfermant un conservateur et du parfum, et neutralisé par la triéthanolamine.

La composition ainsi obtenue est mise en oeuvre par application topique à raison de 2 mg/cm² sur une zone de peau préalablement exposée au soleil. Outre sa fonction apaisante, cette crème confère un léger hâle de la peau.

* (marques de commerce)

EXEMPLE 5 : Crème solaire

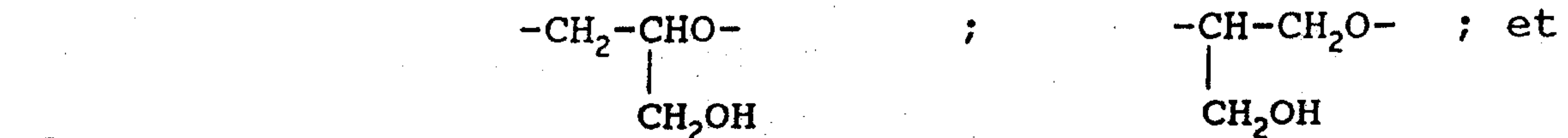
On prépare la formulation suivante :

- 5 - Lipide non-ionique de formule :



dans laquelle :

- 10 • $-C_3H_5(OH)O-$ est représenté par les structures suivantes, prises en mélange ou séparément :



- $\bar{n}$ est une valeur statistique moyenne égale à 3

		3,8 g
-	Cholestérol	3,8 g
20 -	Dicétylphosphate	0,4 g
-	Glycérine	2 g
-	Huile de vaseline*	14,4 g
-	Pigment mélanique obtenu par polymérisation oxydante du 5,6-dihydroxyindole en présence d'eau oxygénée en milieu ammoniacal sur du mica commercialisé sous la dénomination de "MICA CONCORD 1000*" par la Société "SCIAMA"	0,5 g
25 -	Oxyde de fer jaune	0,04 g
-	Oxyde de fer sienne	0,05 g
30 -	Acide polyacrylique réticulé (PM 4 000 000) commercialisé sous la dénomination de "CARBOPOL 940*" par la Société "GOODRICH"	0,42 g
-	Triéthanolamine	0,4 g
-	Eau	74 g
35 -	Conservateur, parfum	qs

* (marques de commerce)

On fond, en agitant doucement à une température de 100°C-110°C, un mélange du lipide non-ionique, du cholestérol et du dicétylphosphate. Dans le mélange fondu, 5 on introduit progressivement 16 g d'eau portée à 85°C, sous agitation lente, après quoi on agite vivement dans une turbine munie de pales, jusqu'à l'obtention d'une masse gélifiée blanc cassé.

On ajoute alors la glycérine et 28 g d'eau à 10 60°C. On maintient la température et l'agitation pendant 10 minutes. Puis on ajoute l'huile de vaseline* préalablement chauffée à 60°C.

On affine le mélange obtenu par deux passages dans un homogénéiseur haute pression à 500 bars de type 15 "RANNIE*" ou "GAULIN*".

On additionne ensuite sous agitation le pigment mélanique sur mica, puis on ajoute les oxydes de fer sous agitation.

On épaissit en dernier lieu le mélange dans une 20 turbine à pales, en lui ajoutant un gel aqueux bien homogène constitué par l'agent épaississant dissous dans 30 g d'eau renfermant un conservateur et du parfum, et neutralisé par la triéthanolamine.

La composition ainsi obtenue est mise en oeuvre 25 selon le procédé décrit à l'exemple 1. On observe les mêmes résultats.

* (marques de commerce)

EXEMPLE 6 : Crème antisolare

On prépare une composition antisolare de la façon suivante :

Dans une première étape, on fait fondre, en
5 agitant doucement, à une température de 85°C, 3,2 g de
phytostérol polyoxyéthyléné à 5 moles d'oxyde
d'éthylène vendu par la société NIKKO sous la
dénomination commerciale "GENEROL 122 E5*^{*}". Puis au
mélange fondu, on ajoute 4,8 g de lécithine hydrogénée
10 à 30-35 % de phosphatidylcholine hydrogénée vendu par
la société NIKKO sous la dénomination commerciale
"LECINOL S10*^{*}", et ceci jusqu'à homogénéisation par-
faite (5 minutes).

On introduit dans le mélange fondu 24 g
15 d'eau portée à 80°C et contenant un conservateur et
l'on mélange pendant environ 5 minutes ; on laisse
ensuite gonfler le mélange pendant 1 heure. A la phase
ainsi obtenue, on ajoute 36 g d'eau à 20°C ; on agite
le mélange quelques minutes et on affine le mélange
20 par un passage dans un homogénéiseur haute pression à
5x10⁷ Pa de type "RANNIE*^{*}" ou "GAULIN*^{*}" avant de laisser
revenir le mélange à température ambiante.

Dans une seconde étape, on ajoute un mélange
de 0,5 g de pigment mélanique obtenu par oxydation du
25 5,6-dihydroxyindole et de 10 g d'huile de vaseline*^{*}, en
agitant à l'"ULTRA TURRAX*^{*}".

On prépare un gel aqueux bien homogène
constitué de 0,4 g d'agent épaississant vendu sous la
dénomination commerciale "CARBOPOL 940*^{*}" par la société
30 GOODRICH dissous dans 8 g d'eau renfermant un conser-
vateur. Dans ce gel, on ajoute 10 g d'oxyde de cérium
vendu sous la dénomination commerciale "OPALINE
BROYEE*^{*}" par la société RHONE POULENC. On ajoute
ensuite ce gel à la dispersion de vésicules, puis on
35 complète à 100 g avec de l'eau. Le pH est ajusté à 6,5
avec de la triéthanolamine.

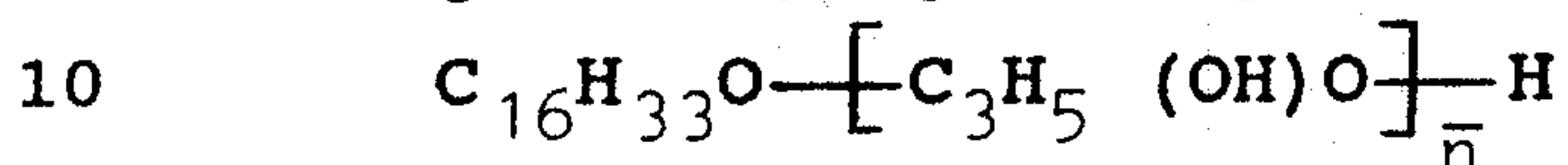
* (marques de commerce)

La composition ainsi obtenue est mise en oeuvre selon le procédé décrit à l'exemple 1. On observe les mêmes résultats.

EXEMPLE 7 : Crème de protection de la peau

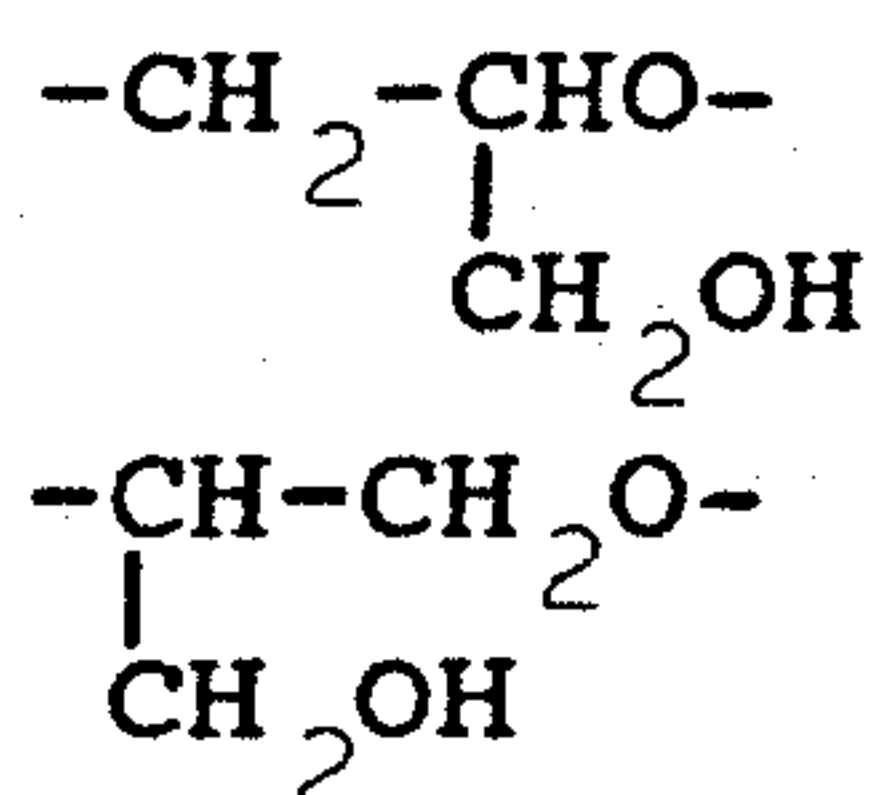
5 On prépare une crème de protection de la peau de la façon suivante :

Dans une première étape, on fait fondre, en agitant doucement à une température de 100°C-110°C, un mélange de 3,8 g de lipide non-ionique de formule :



formule dans laquelle :

$\bar{n}$ est une valeur statistique moyenne égale à 3 et
 15 $-C_3H_5(OH)O-$ est représenté par les structures suivantes prises en mélange ou séparément :



20 avec 3,8g de cholestérol et 0,4 g de dicétylphosphate.

On introduit progressivement dans le mélange fondu, 16 g d'eau portée à 85°C contenant un conservateur et l'on mélange pendant environ 5 minutes. A la phase ainsi obtenue, on ajoute 24 g d'eau à 20°C. On
 25 agite le mélange pendant quelques minutes.

On affine le mélange obtenu par deux passages dans un homogénéiseur haute pression 5×10^7 Pa de type "RANNIE*" ou "GAULIN*".

On ajoute ensuite un mélange de 0,002 g de
 30 mélanine de seiche et de 15 g d'huile de vaseline*. On agite ensuite pendant 5 minutes.

On prépare un gel aqueux bien homogène constitué de 0,42 g d'agent épaississant vendu sous la dénomination commerciale "CARBOPOL 940*" par la société
 35 GOODRICH, dissous dans 30 g d'eau renfermant un conservateur. Dans ce gel, on ajoute 2 g d'oxyde de

* (marques de commerce)

titane vendu sous la dénomination commerciale "P 25^{*}" par la société DEGUSSA. On ajoute ensuite ce gel à la dispersion de vésicules, puis on complète à 100 g avec de l'eau. Le pH est ajusté à 7 avec de la triéthanolamine.

La composition ainsi obtenue est mise en oeuvre par application topique. Elle confère à la peau une grande douceur et un léger hâle.

EXEMPLE 8 (Comparatif)

On a préparé, à titre comparatif, deux types de composition.

Composition A₁ (ne faisant pas partie de l'invention)

La composition A₁ a été préparée selon le procédé décrit à l'exemple 2 de EP-A 0 386 380 de façon à contenir de la mélanine à l'intérieur des vésicules en ajoutant la mélanine avant la formation des vésicules.

La composition A₁ a la formulation suivante (en poids) :

- | | | |
|----|---|--------------|
| 20 | - Phase lipidique..... | 8 % |
| | constituée de : | |
| | . α - phosphatidylcholine..... | 6,26 % |
| | . Dicétylphosphate..... | 1,29 % |
| | . Cholestérol..... | 0,45 % |
| 25 | - Mélanine synthétique "SIGMA" obtenue par oxydation de la tyrosine à l'aide d'un persulfate ayant une granulométrie inférieure à 1 µm..... | 0,1 % |
| 30 | - Agent épaississant vendu sous la dénomination commerciale "CARBOPOL 940 [*] " par la société GOODRICH..... | 0,3 % |
| | - Eau..... | qsp... 100 % |

Composition A₂

Cette composition est identique à la composition A₁, sauf qu'elle ne contient pas de mélanine.

Composition B₁ (selon l'invention)

* (marques de commerce)

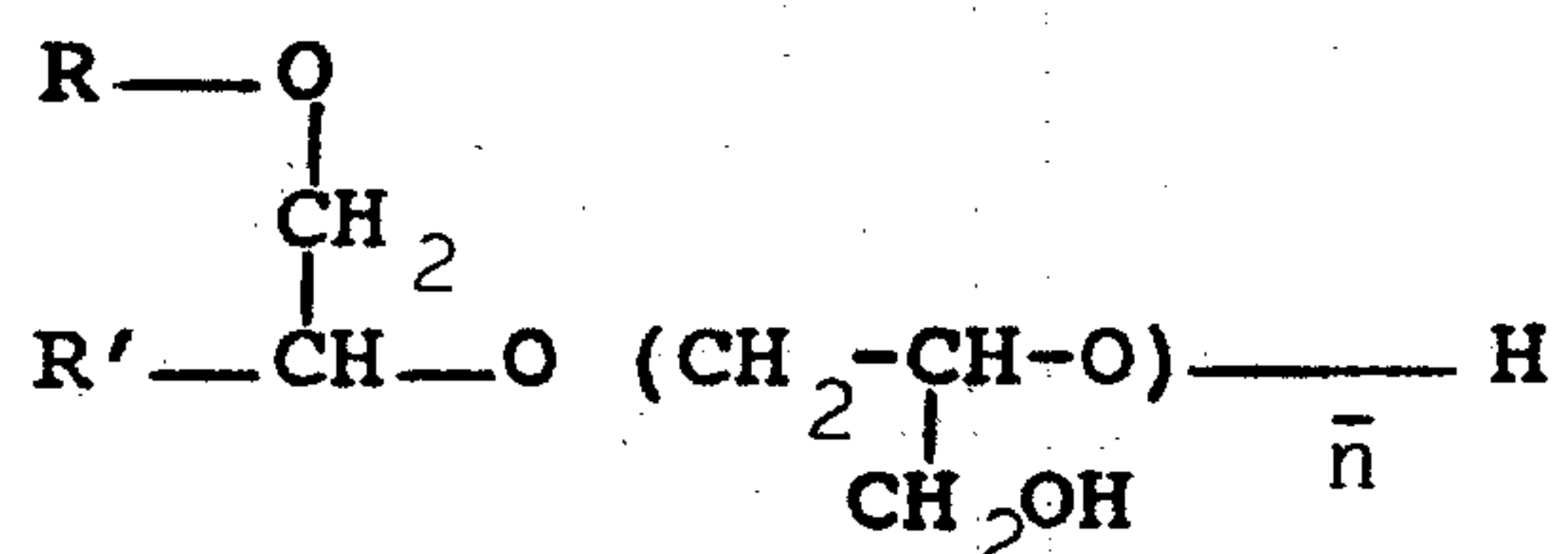
La composition B₁ a été préparée comme décrit dans l'exemple 1 en ajoutant la mélanine après la formation des vésicules dans la phase externe de dispersion des vésicules.

5 La composition B₁ a la formulation suivante (en poids) :

- Phase lipidique..... 8 %
constituée de :

. Lipide amphiphile..... 6,26 %

10 non-ionique de formule :



15 dans laquelle :

R est le radical C₁₂H₂₅

R' est un mélange de radicaux C₁₄H₂₉

et C₁₆H₃₃

$\bar{n}$ est une valeur statistique égale à 6

20 . Sel monosodique de glutamate vendu sous la dénomination commerciale

"ACYLGLUTAMATE HS 11*" par la société

AJINOMOTO..... 0,8 %

- Pigment mélanique obtenu par
25 polymérisation oxydante du
5,6 dihydroxyindole en présence d'eau
oxygénée en milieu ammoniacal ayant une
granulométrie de 15 µm..... 0,1 %

- Agent épaississant vendu sous la
30 dénomination commerciale "CARBOPOL 940*"
par la société GOODRICH..... 0,3 %

- Eau.....qsp... 100 %

La composition B₂ est identique à la composition B₁ sauf qu'elle ne contient pas de mélamine.

35 Essais

On a mélangé les compositions A₁, A₂, B₁,

* (marques de commerce)

B₂ , avec 10 % en poids d'acide linoléique et on a soumis les mélanges obtenus au "sun test" pendant 7 heures. On a mesuré l'absorption au spectrophotomètre à 233 nm (qui est fonction de la quantité d'hydroperoxydes diéniques présents au temps To avant le "sun test" et au temps T7 après le "sun test"); les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous :

10	Produit	To	T7	Différence T7 - To
	A ₂	0,84	1,21	0,37
15	A ₁	1,55	1,69	0,14
	B ₂	1,16	1,24	0,08
20	B ₁	0,97	0,95	0,02

Ces résultats montrent que la composition B₁ selon l'invention inhibe la peroxydation des corps gras insaturés.

Exemple 9 : Fond de teint protecteur de l'épiderme.

En opérant comme dans l'exemple 5, on prépare une composition ayant la formulation suivante:

5	- Alcool cétylique polyglycérolé	2,7	g
	à 3 moles de glycérol		
	- Cholestérol	2,7	g
	- Glycérine	2	g
10	- Lactate de monométhylsilanol	5	g
	dans l'eau à 1%		
	- Isoparaffine	8	g
	- Cyclopentadiméthylsiloxane	6	g
	- Huile de sésame	8	g
15	- Fraction liquide de beurre de karité	2	g
	- Mélange d'acide palmitoylcollagénique	0,6	g
	de bovidés, acide palmitique, palmitate d'isopropyle (60/20/12 en poids)		
	- Pigment mélanique obtenu par		
20	polymérisation oxydante du 5,6 dihydroxyindole en présence d'eau oxygénée en milieu ammoniacal (granulométrie : 15 µ).	0,1	g
	- Oxyde de fer jaune	0,5	g
	- Oxyde de fer brun et jaune	0,32	g
25	- Oxyde de fer noir	0,15	g
	- Oxyde de titane	3,03	g
	- Paraméthoxycinnamate 2-éthylhexyle	1	g
	- Triéthanolamine	0,5	g
	- Polymère carboxyvinyle synthétisé	0,5	g
30	dans l'acétate éthyle		
	- Eau déminéralisée stérilisée	62,3	g

La composition ainsi obtenue est appliquée sur la peau du visage. Elle confère à la peau une grande douceur et un aspect légèrement hâlé.

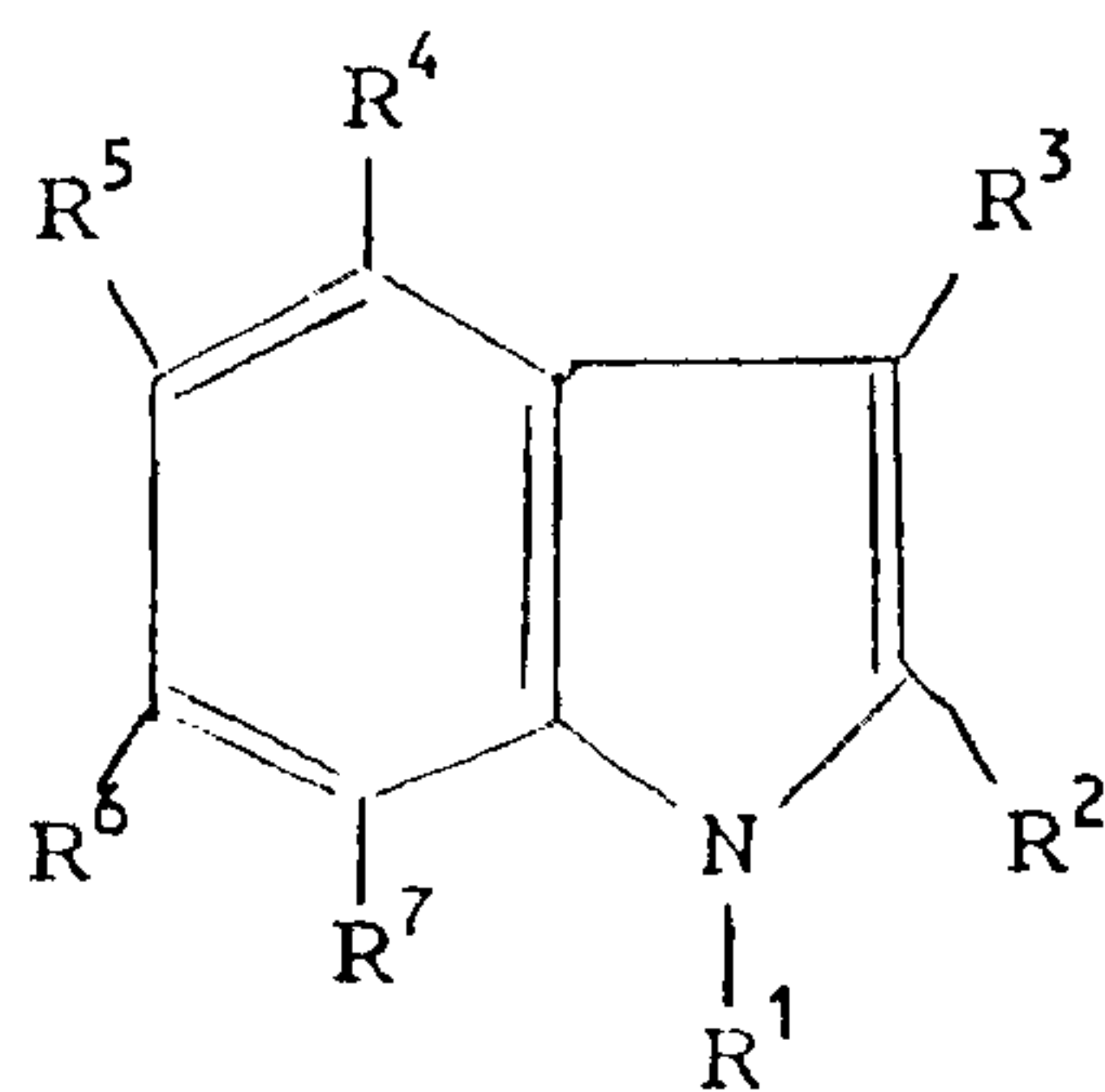
REVENDICATIONS

1 - Composition cosmétique comportant en dispersion aqueuse des vésicules lipidiques à structure lamellaire encapsulant une phase aqueuse, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un pigment mélanique de granulométrie comprise entre 500 et 50.000 nm, en mélange avec les vésicules dans la phase externe de la dispersion.

2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le (ou les) pigment (s) mélanique (s) sont obtenus par oxydation d'au moins un composé indolique, ou par extraction de la mélanine à partir de substances en contenant.

3 - Composition selon la revendication 2 caractérisée par le fait que le composé indolique est choisi parmi ceux répondant à la formule (I) :

20



(I)

25

dans laquelle :

- R¹ et R³ représentent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène ou alkyle en C₁-C₄ ;
- R² représente hydrogène, alkyle en C₁-C₄, carboxyle ou (alcoxy en C₁-C₄)-carbonyle ;
- R⁴ et R⁷ représentent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, hydroxy, alkyle en C₁-C₄, amino, alcoxy en C₁-C₄, (acyl en C₂-C₄)-oxy, (acyl en C₂-C₄)-amino ;

30

- R^5 représente hydrogène, hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , alkyle en C_1-C_4 , halogène, amino, (acyl en C_2-C_{14})-oxy, (acyl en C_2-C_4)-amino, triméthylsilyloxy;
 - R^6 représente hydrogène, hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino, (acyl en C_2-C_4)-oxy, (acyl en C_2-C_4)-amino, triméthylsilyloxy, (hydroxyalkyl en C_2-C_4)-amino;
 - R^5 et R^6 formant ou non, 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:
 - au moins l'un des radicaux R^4 , R^5 , R^6 et R^7 représente en outre un groupement OZ ou NHR^0 avec au plus un des radicaux R^4 , R^5 , R^6 et R^7 représentant NHR^0 ; et au plus deux des radicaux R^4 , R^5 , R^6 et R^7 représentent OZ et, dans le cas où Z représente hydrogène, les deux OH sont dans les positions 5 et 6; et au moins l'un des radicaux R^4 , R^5 , R^6 et R^7 représente hydrogène, et dans le cas où un seul de ces radicaux représente hydrogène, un seul radical parmi R^4 , R^5 , R^6 et R^7 représente alors NHR^0 ou OZ, les autres radicaux représentant alkyle en C_1-C_4 ;
 - le R^0 du groupement NHR^0 désignant hydrogène, acyle en C_2-C_4 , ou hydroxyalkyle en C_2-C_4 , et le Z du groupement OZ désignant hydrogène, acyle en C_2-C_{14} , alkyle en C_1-C_4 , ou triméthylsilyle,
- et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

4 - Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le composé indolique est choisi dans le groupe formé 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-carboxyl 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-carboxyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthyl indole, le 2-carboxyl 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-carboxyl 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-dibenzoyloxyindole, le 5,6-méthylènedioxyindole, le 5,6-triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le (ou les) pigment(s) mélanique(s) est (ou sont) associé(s) à au moins une charge particulaire.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le (ou les) pigment(s) mélanique(s) résulte(nt) de l'oxydation d'au moins un composé indolique de la formule (I), telle que définie à la revendication 3, en mélange avec la charge dans un milieu essentiellement
10 non-solvant de ladite charge, ou de la polymérisation oxydante de précurseurs mélaniques sur la charge.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisée par le fait que la charge particulaire est une charge minérale inerte, de granulométrie inférieure à 20 000 nm.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisée par le fait que la charge particulaire est une charge polymérique inerte, de granulométrie inférieure à 100 000 nm, choisie parmi les
20 polymères naturels ou synthétiques, organiques ou inorganiques, à réseau réticulé, cristallin ou amorphe, ayant un poids moléculaire compris entre 5000 et 5 000 000.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les polymères sont choisis dans le groupe formé par les polymères dérivés de la kératine, de la chitine, 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.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les polymères dérivés de la kératine sont choisis dans le groupe formé par les kératines animales ou humaines; les kératines modifiées chimiquement, par hydrolyse ou oxydation, ayant un poids moléculaire compris entre 10 000 et 250 000, et la fibroïne de soie.

10 11. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les polymères dérivés de la chitine sont constitués par le chitine et/ou son dérivé désacétylé.

12. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les polymères cellulosiques sont des celluloses microcristallines.

13. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les polymères synthétiques sont choisis dans le groupe formé par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle) et le poly(méthacrylate de méthyle) réticulé.

20

14. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le polymère est une poly- β -alanine réticulée.

15. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les polymères sont constitués par des microsphères creuses de copolymère de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile ou par des microsphères

poreuses de polyamide 12, de polyamide 6 ou de copolyamide 6/12.

16. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les polymères sont des microéponges constituées de polymères réticulés de styrène/divinylbenzène, de méthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylèneglycol ou de stéarate de vinyle/divinylbenzène.

17. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les polymères sont constitués par
10 des poudres de silicone.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisée par le fait que la charge particulaire est une charge constituée par des particules à structure lamellaire, organiques ou minérales, ayant une dimension inférieure à 50 000 nm.

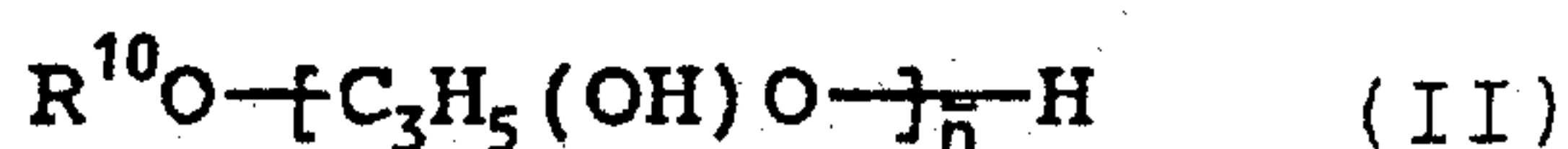
19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les particules à structure lamellaire sont choisies parmi la L-lauroyllysine, les microparticules de céramique éventuellement recouvertes de
20 poudre de zirconium, le dioxyde de titane lamellaire, le talc lamellaire, le nitrure de bore, le mica lamellaire, l'oxychlorure de bismuth.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 et 19, caractérisée par le fait que les particules à structure lamellaire sont constituées de feuillets pour lesquels le rapport entre la plus grande dimension et l'épaisseur est compris entre 2 et 100.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait que le (ou les) lipide(s) constitutif(s) de la phase lipidique des vésicules est (ou sont) choisi(s) dans le groupe formé par les lipides amphiphiles non-ioniques, les lipides amphiphiles ioniques et leurs mélanges.

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que les lipides amphiphiles non-ioniques sont choisis dans le groupe formé par

- 10 (1) les éthers de polyglycérol, linéaires ou ramifiés, de formule :



dans laquelle :

- $-C_3H_5(OH)O$ est représenté par les structures suivantes prises en mélange ou séparément :
 $-CH_2CHOHCH_2O-$; $-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_2OH}}{CHO}-$; $-\underset{\substack{| \\ CH_2OH}}{CH}-CH_2O-$;

- $\bar{n}$ est une valeur statistique moyenne comprise entre 2 et 6 ;

20

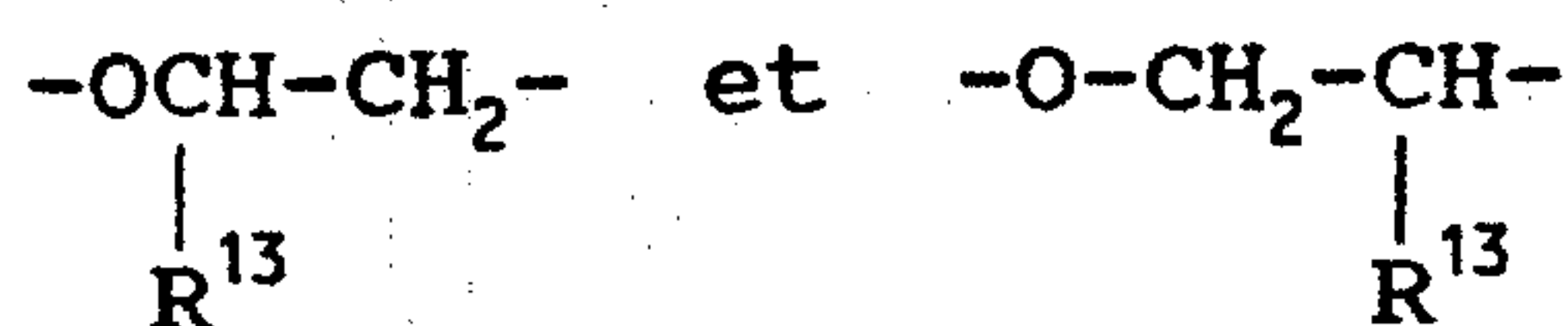
- R^{10} représente :

(a) une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, contenant de 12 à 18 atomes de carbone ;

(b) un reste $R^{11}CO$, où R^{11} est un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, en $C_{11}-C_{17}$;

(c) un reste $R^{12}-[-OC_2H_3(R^{13})-]-$, où :

- R^{12} peut prendre la signification (a) ou (b) donnée pour R^{10} ;
- $OC_2H_3(R^{13})-$ est représenté par les structures suivantes, prises en mélange ou séparément :



30

où R^{13} prend la signification (a)
donnée pour R^{10} ;

- (2) les alcools gras polyoxyéthylénés ;
- (3) les esters de polyols éventuellement polyoxyéthylénés ;
- (4) les cérebrosides ; et
- (5) le stéarate de polyglycérol oxyéthyléné.

23. Composition selon l'une quelconque des
10 revendications 21 à 22, caractérisée par le fait qu'aux lipides sont associés au moins un additif stabilisant choisi dans le groupe formé par les stérols et les stabilisants anioniques.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, caractérisée par le fait que les vésicules ont un diamètre moyen compris entre 10 et 1000 nm.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée par le fait que la
20 phase lipidique des vésicules, constituée par le (ou les) lipide(s) et le (ou les) stabilisant(s) éventuellement associé(s) à ceux-ci, représente de 0,1 à 16% en poids par rapport au poids total de la composition, la proportion du (ou des) stabilisant(s) ne dépassant pas 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée par le fait que les vésicules sont présentes dans une proportion comprise entre

0,5 et 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée par le fait que le (ou les) pigment(s) mélanique(s), éventuellement sur charge, est (ou sont) présent(s) dans une proportion comprise entre 0,01 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

28. Composition selon l'une quelconque des
10 revendications 1 à 27, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de lotion, de gel, de crème et de lait.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un additif cosmétiquement acceptable choisi dans le groupe formé par la dihydroxyacétone, les silicones, les agents épaississants, les huiles minérales, les huiles végétales, les esters d'acide gras, les alcools gras, les filtres ultraviolets, les pigments minéraux, les conservateurs, les parfums, les agents alcalinisants, les
20 agents acidifiants, les agents stabilisants et les colorants.

30. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, pour la protection de la peau ou des cheveux contre les radiations ultraviolettes, ou pour la pigmentation de la peau ou des cheveux.

31. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, pour le maquillage ou pour la coloration des cheveux.