

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :

3 138 036

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

22 07528

⑤1 Int Cl⁸ : A 61 K 8/49 (2022.01), A 61 K 8/34, 8/67, 8/37,
A 61 Q 19/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22.07.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.01.24 Bulletin 24/04.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : SUZUKI Jun, TACHON Romain,
SAITO Makoto, LUO Yuan et BROMBERGER Noemie.

⑦3 Titulaire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : Lavoix.

⑤4 STABILISATION DE COMPOSÉ DE THIOPYRIDINONE ET COMPOSITION COMPRENANT LEDIT COMPOSÉ.

⑤7 STABILISATION DE COMPOSÉ DE THIOPYRIDINONE ET COMPOSITION COMPRENANT LEDIT COMPOSÉ

La présente invention concerne une composition comprenant : (1) au moins un composé de thiopyridinone ; et (2) au moins un antioxydant lipophile. La présente invention peut fournir une composition incluant (1) un (des) composé(s) de thiopyridinone à stabilité accrue du (des) composé(s) de thiopyridinone (1) au fil du temps, en particulier même lorsque la composition est maintenue pendant une période de temps relativement longue à température élevée.

Figure pour l'abrégié : Néant

FR 3 138 036 - A1



Description

Titre de l'invention : STABILISATION DE COMPOSÉ DE THIO-PYRIDINONE ET COMPOSITION COMPRENANT LEDIT COMPOSÉ

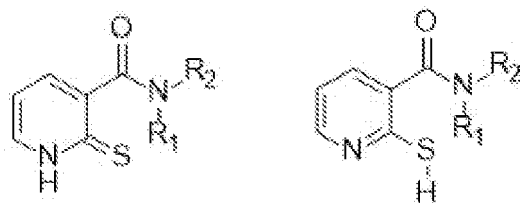
Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne la stabilisation d'un composé de thiopyridinone dans une composition incluant le composé de thiopyridinone.
- [0002] CONTEXTE DE L'ART
- [0003] À diverses périodes de leur vie, certaines personnes constatent l'apparition sur leur peau, et plus particulièrement sur leur visage et sur leurs mains, de taches plus sombres et/ou plus colorées, qui donnent un aspect hétérogène à leur peau. Ces taches sont en particulier dues à une concentration élevée de mélanine dans les kératinocytes situés à la surface de la peau.
- [0004] L'utilisation de substances de dépigmentation topiques inoffensives ayant une bonne efficacité est plus particulièrement souhaitée dans le but de traiter les taches de pigmentation.
- [0005] Par exemple, l'arbutine, le niacinamide et l'acide kojique sont connus en tant qu'agents de dépigmentation de la peau.
- [0006] Par ailleurs, le WO2017/102349 divulgue un nouvel agent de dépigmentation ou de blanchissement, à savoir, un composé de thiopyridinone. Le composé de thiopyridinone peut montrer de forts effets de dépigmentation ou de blanchissement en réduisant la production de mélanine.

DIVULGATION DE L'INVENTION

- [0007] Cependant, il a été découvert qu'un composé de thiopyridinone tend à se déstabiliser dans une composition au fil du temps, en particulier lorsque la composition incluant le composé de thiopyridinone est maintenue pendant une période relativement longue sous une température élevée.
- [0008] Ainsi, un objectif de la présente invention est de fournir une composition incluant un (des) composé(s) de thiopyridinone à stabilité accrue du (des) composé(s) de thiopyridinone au fil du temps, en particulier lorsque la composition est maintenue pendant une période de temps relativement longue à température élevée.
- [0009] L'objectif ci-dessus peut être atteint par une composition comprenant :
- [0010] (1) au moins un composé choisi parmi les composés de formule (I) ci-dessous, les tautomères de formule (I') ci-dessous, les sels de ceux-ci, les solvates, tels que les hydrates, de ceux-ci, les isomères optiques de ceux-ci, les racémates de ceux-ci, et les mélanges de ceux-ci :

[0011]



[0012] (I) (I')

[0013] dans laquelle

[0014] R₁ désigne un radical choisi parmi

[0015] a) un atome d'hydrogène, et

[0016] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀ facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi[0017] i) -O-R₃, et[0018] ii) -S-R₃,

[0019] et

[0020] R₂ désigne un radical choisi parmi

[0021] a) un atome d'hydrogène,

[0022] b) un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C₁-C₁₂ ou ramifié en C₃-C₁₂ ou cyclique en C₃-C₈ facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi[0023] i) -O-R₃,[0024] ii) -S-R₃,[0025] iii) -C(O)-O-R₃, et[0026] iv) un groupe aryle en C₅-C₁₂ facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₈, et[0027] c) un groupe aryle en C₅-C₁₂, facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₈

[0028] dans laquelle

[0029] R₃ désigne un radical choisi parmi

[0030] a) un atome d'hydrogène, et

[0031] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀ ;

[0032] et

[0033] (2) au moins un antioxydant lipophile.

[0034] Il peut être préférable que :

[0035] R₁ de formule (I) et (I') représente un atome d'hydrogène ;

[0036] ou

[0037] R₁ de formule (I) et (I') représente un groupe alkyle linéaire (en C₁-C₁₀) ou un groupe alkyle ramifié (en C₃-C₁₀), notamment un groupe alkyle linéaire (en C₁-C₆) ou un

groupe alkyle ramifié (en C₃-C₆), tel que méthyle, éthyle, n-pentyle, n-nonyle, isobutyle, de manière davantage préférée éthyle, en particulier ledit groupe alkyle de R₁ n'est pas substitué.

[0038] Il peut être préférable que :

[0039] R₂ de formule (I) et (I') représente un atome d'hydrogène ;

[0040] ou

[0041] R₂ de formule (I) et (I') représente un groupe alkyle linéaire (en C₁-C₁₀) ou un groupe alkyle ramifié (en C₃-C₁₀), notamment un groupe alkyle linéaire (en C₁-C₆) ou un groupe alkyle ramifié (en C₃-C₆), tel que méthyle, éthyle, n-pentyle, n-nonyle, isobutyle, de manière davantage préférée un groupe méthyle ou éthyle ; ledit groupe alkyle de R₂ n'étant pas substitué.

[0042] Il peut être préférable que :

[0043] R₂ de formule (I) et (I') représente un groupe alkyle linéaire (en C₁-C₁₀) ou un groupe alkyle ramifié (en C₃-C₁₀), notamment un groupe alkyle linéaire (en C₁-C₆) ou un groupe alkyle ramifié (en C₃-C₆), tel que méthyle, éthyle, n-pentyle, n-nonyle, isobutyle, de manière davantage préférée méthyle ou éthyle ; ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i), ii), iii) et iv) tels que définis ci-dessus, de préférence ledit groupe alkyle étant substitué par un ou deux groupes choisis parmi i), ii) et iii), de manière davantage préférée par un ou deux groupes choisis parmi i) et iii), mieux substitué par un groupe iii) tel que le carboxy.

[0044] Il peut être préférable que :

[0045] R₂ de formule (I) et (I') représente un groupe cycloalkyle (en C₃-C₈), de préférence un groupe cycloalkyle (en C₅-C₇) tel que le cyclohexyle ;

[0046] ou

[0047] R₂ de formule (I) et (I') représente un groupe aryle en C₅-C₁₂ facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₈, de préférence un groupe phényle en particulier non substitué.

[0048] Il peut être préférable que :

[0049] R₃ de formule (I) et (I') représente un atome d'hydrogène ;

[0050] ou

[0051] R₃ de formule (I) et (I') représente un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀ ; en particulier un groupe alkyle linéaire (en C₁-C₆) ou un groupe alkyle ramifié (en C₃-C₆), de préférence un groupe alkyle (en C₁-C₄) tel qu'un groupe méthyle.

[0052] Il peut être davantage préférable que :

[0053] R₁ de formule (I) et (I') représente un radical choisi parmi

[0054] a) un atome d'hydrogène, et

[0055] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₆ ou ramifié en C₃-C₆ facultativement

substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

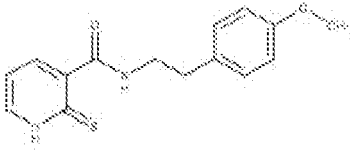
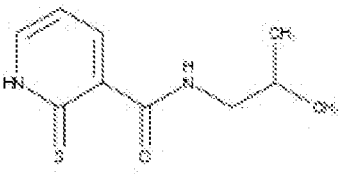
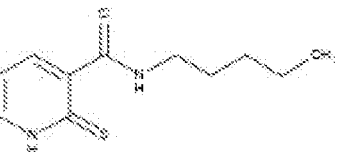
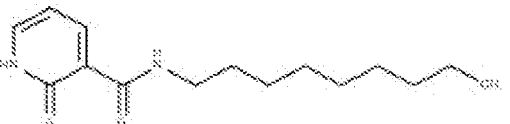
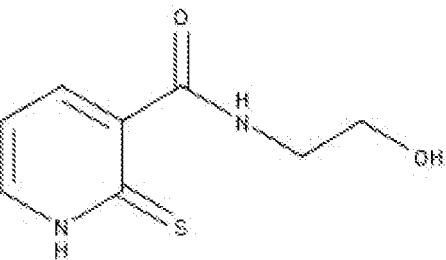
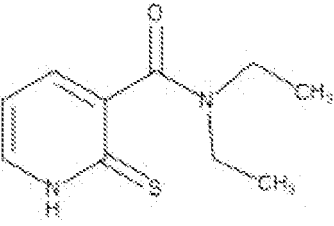
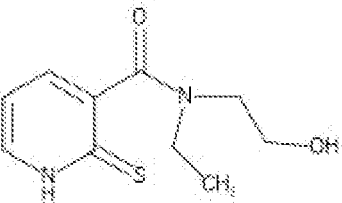
- [0056] i) -O-R₃, et
- [0057] ii) -S-R₃,
- [0058] de préférence facultativement substitué par un ou plusieurs groupes i) ;
- [0059] R₂ de formule (I) et (I') représente un radical choisi parmi
- [0060] a) un atome d'hydrogène, et
- [0061] b) un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀ ou cyclique en C₃-C₈ tel qu'en C₅-C₆, facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi
- [0062] i) -O-R₃,
- [0063] ii) -S-R₃,
- [0064] iii) -C(O)-O-R₃, et
- [0065] iv) un groupe phényle facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₄ tels que le méthoxy,
- [0066] de préférence substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) et iii), de préférence iii) tel que le carboxy ; et
- [0067] R₃ de formule (I) et (I') représente un radical choisi parmi
- [0068] a) un atome d'hydrogène, et
- [0069] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₆ ou ramifié en C₃-C₆,
- [0070] préférentiellement, les composés de formule (I) et le tautomère (I'), les sels de ceux-ci, les solvates, tels que les hydrates, de ceux-ci, les isomères optiques de ceux-ci, les racémates de ceux-ci, et les mélanges de ceux-ci, ont les significations suivantes :
- [0071] R₁ de formule (I) et (I') représente un radical choisi parmi :
- [0072] a) un atome d'hydrogène, et
- [0073] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₄ ou ramifié en C₃-C₄ facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi i) -OR₃, de manière davantage préférée non substitué ;
- [0074] R₂ de formule (I) et (I') représente un radical choisi parmi
- [0075] a) un atome d'hydrogène, et
- [0076] b) un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀ ou cyclique en C₃-C₈ tel qu'en C₅-C₆, facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi
- [0077] i) -O-R₃,
- [0078] iii) -C(O)-O-R₃, et
- [0079] iv) un groupe aryle en C₅-C₁₂ facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₄ ; et
- [0080] R₃ de formule (I) et (I') représente un radical choisi parmi :

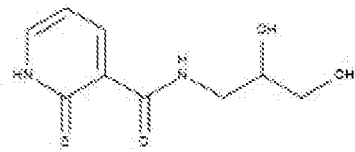
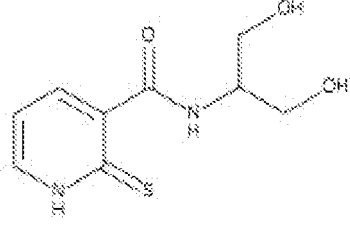
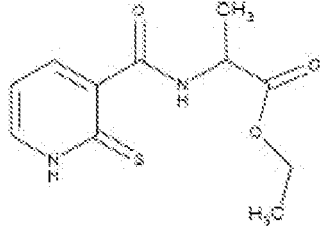
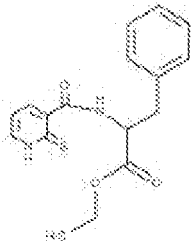
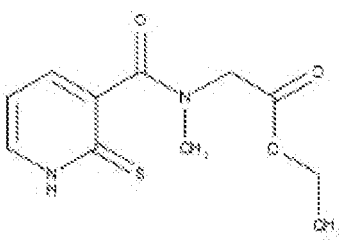
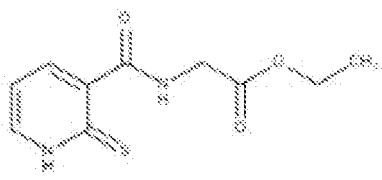
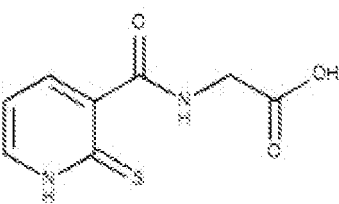
[0081] a) un atome d'hydrogène ;

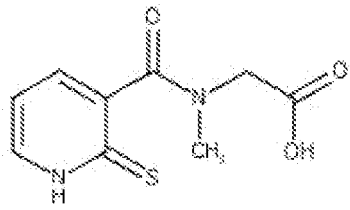
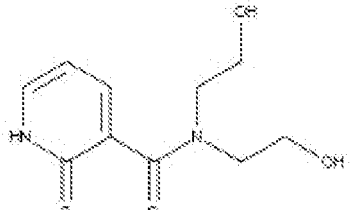
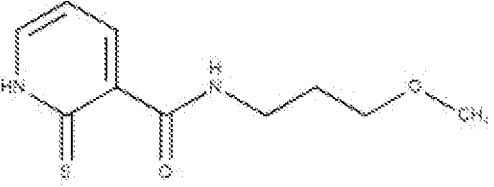
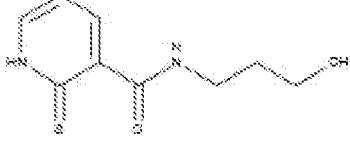
[0082] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₄ ou ramifié en C₃-C₄ tel que méthyle ou éthyle.

[0083] Le composé (1) peut être choisi parmi les composés 1 à 24 ci-dessous, les tautomères de ceux-ci, les sels de ceux-ci, les solvates, tels que les hydrates, de ceux-ci, les isomères optiques de ceux-ci, les racémates de ceux-ci, et les mélanges de ceux-ci, en particulier les composés 1, 2, 4, 6, 7, 9, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 ou 21, plus particulièrement 1, 9, 16, 18, 19, 20 ou 21, de préférence 18, 19, 20 ou 21, et de manière davantage préférée 20 :

N°	Structure	Nom chimique
1		N-éthyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
2		N-méthyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
3		N-octyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
4		N-benzyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
5		N-phényl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
6		N-cyclohexyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide

7		N-[2-(4-méthoxyphényl)éthyl]-2-thio-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
8		N-(2-méthylpropyl)-2-thio-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
9		N-pentyl-2-thio-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
10		N-nonyl-2-thio-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
11		N-(2-hydroxyéthyl)-2-thio-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
12		N,N-diéthyl 2-mercaptonicotinamide
13		N-éthyl-N-(2-hydroxyéthyl)-2-thio-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide

14		N-(2,3-dihydroxypropyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
15		N-(1,3-dihydroxypropan-2-yl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
16		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]alaninate d'éthyle
17		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]phényl alaninate d'éthyle
18		N-méthyl-N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycinate d'éthyle
19		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycinate d'éthyle
20		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycine

21		N-méthyl-N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycine
22		N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
23		N-(3-méthoxypropyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
24		N-butyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide

[0084] La quantité du ou des) composé(s) (1) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et de manière davantage préférée de 0,1 % à 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0085] L'antioxydant lipophile (2) peut être choisi dans le groupe constitué du dibutylhydroxytoluène, de l'éthylhexyl méthoxycrylène, de l'acétate de tocophéryle, de l'oryzanol, de l'hydroxyhydrocinnamate de pentaérythrityl tétra-di-t-butyle, du thio- propionate de dilauryle, et des mélanges de ceux-ci.

[0086] La quantité du (des) antioxydant(s) lipophile(s) (2) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, de manière davantage préférée de 0,1 % à 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0087] La composition selon la présente invention peut être pour le blanchissement d'une matière kératineuse, de préférence la peau.

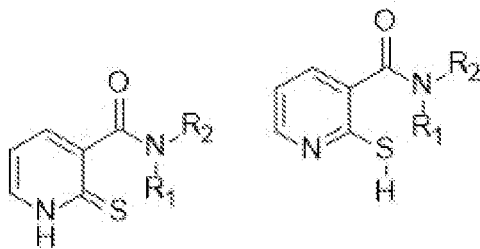
[0088] La présente invention porte également sur un procédé cosmétique, de préférence un

procédé de blanchissement, pour une matière kératineuse, de préférence la peau, comprenant l'étape de :

[0089] application sur la matière kératineuse de la composition selon la présente invention.

[0090] Un autre aspect de la présente invention est une utilisation de (2) au moins un antioxydant lipophile dans une composition comprenant (1) au moins un composé choisi parmi les composés de formule (I) ci-dessous, les tautomères de formule (I') ci-dessous, les sels de ceux-ci, les solvates, tels que les hydrates, de ceux-ci, les isomères optiques de ceux-ci, les racémates de ceux-ci, et les mélanges de ceux-ci :

[0091]



[0092] (I) (I')

[0093] dans laquelle

[0094] R₁ désigne un radical choisi parmi

[0095] a) un atome d'hydrogène, et

[0096] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀ facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

[0097] i) -O-R₃, et

[0098] ii) -S-R₃,

[0099] et

[0100] R₂ désigne un radical choisi parmi

[0101] a) un atome d'hydrogène,

[0102] b) un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C₁-C₁₂ ou ramifié en C₃-C₁₂ ou cyclique en C₃-C₈ facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

[0103] i) -O-R₃,

[0104] ii) -S-R₃,

[0105] iii) -C(O)-O-R₃, et

[0106] iv) un groupe aryle en C₅-C₁₂ facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₈, et

[0107] c) un groupe aryle en C₅-C₁₂, facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₈

[0108] dans laquelle

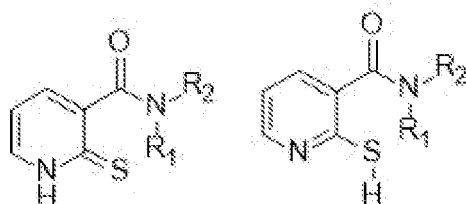
[0109] R₃ désigne un radical choisi parmi

- [0110] a) un atome d'hydrogène, et
 [0111] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀
 [0112] afin de stabiliser le(s) composé(s) (1).

Meilleur mode de réalisation de l'invention

- [0113] Après une recherche approfondie, les inventeurs ont découvert qu'il est possible de fournir une composition incluant un composé de thiopyridinone ou des composés de thiopyridinone à stabilité accrue du (des) composé(s) de thiopyridinone au fil du temps, en particulier même lorsque la composition est maintenue pendant une période de temps relativement longue à température élevée.
- [0114] Ainsi, la composition selon la présente invention comprend :
- [0115] (1) au moins un composé choisi parmi les composés de formule (I) ci-dessous, les tautomères de formule (I') ci-dessous, les sels de ceux-ci, les solvates, tels que les hydrates, de ceux-ci, les isomères optiques de ceux-ci, les racémates de ceux-ci, et les mélanges de ceux-ci (ci-après, le composé est appelé « composé de thiopyridinone ») :

[0116]



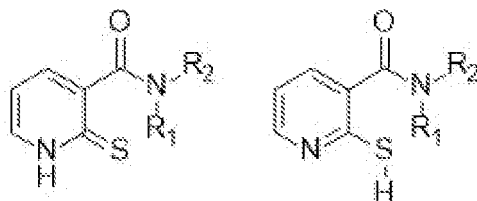
- [0117] (I) (I')
- [0118] dans laquelle
- [0119] R₁ désigne un radical choisi parmi
- [0120] a) un atome d'hydrogène, et
- [0121] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀ facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi
- [0122] i) -O-R₃, et
- [0123] ii) -S-R₃,
- [0124] et
- [0125] R₂ désigne un radical choisi parmi
- [0126] a) un atome d'hydrogène,
- [0127] b) un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C₁-C₁₂ ou ramifié en C₃-C₁₂ ou cyclique en C₃-C₈ facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi
- [0128] i) -O-R₃,
- [0129] ii) -S-R₃,
- [0130] iii) -C(O)-O-R₃, et

- [0131] iv) un groupe aryle en C₅-C₁₂ facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₈, et
- [0132] c) un groupe aryle en C₅-C₁₂, facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₈
- [0133] dans laquelle
- [0134] R₃ désigne un radical choisi parmi
- [0135] a) un atome d'hydrogène, et
- [0136] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀ ;
- [0137] et
- [0138] (2) au moins un antioxydant lipophile.
- [0139] La composition selon la présente invention peut montrer une stabilité accrue du composé de thiopyridinone (1) dans celle-ci.
- [0140] Autrement dit, la composition selon la présente invention peut augmenter la stabilité du composé de thiopyridinone (1) dans celle-ci. Le terme « stabilité » du composé de thiopyridinone (1) peut être déterminé par le changement de la quantité du composé de thiopyridinone (1) dans la composition selon la présente invention durant une certaine période de temps. Une « stabilité » accrue signifie que le changement de la quantité du composé de thiopyridinone (1) au fil du temps est plus limité.
- [0141] La composition selon la présente invention peut montrer une stabilité accrue du composé de thiopyridinone (1) dans celle-ci, même lorsque la composition est maintenue pendant une période de temps relativement longue telle que deux semaines à une température élevée telle que 55 °C.
- [0142] Par conséquent, la composition selon la présente invention peut être stockée pendant une longue période de temps même dans des conditions chaudes.
- [0143] De plus, la stabilité accrue du composé de thiopyridinone (1) peut fournir une biodisponibilité améliorée ou accrue du composé de thiopyridinone (1) qui peut fonctionner comme un agent de dépigmentation ou de blanchissement. Par conséquent, la composition selon la présente invention peut fournir des effets de dépigmentation ou de blanchissement accrus ou améliorés.
- [0144] Ci-après, la composition, l'utilisation et autres selon la présente invention seront décrits de manière détaillée.
- [0145] [Composition]
- [0146] La composition selon la présente invention comprend :
- [0147] (1) au moins un composé de thiopyridinone ; et
- [0148] (2) au moins un antioxydant lipophile.
- [0149] Le composé de thiopyridinone (1), et l'antioxydant lipophile (2), ainsi que les autres particularités de la composition selon la présente invention seront expliqués ci-dessous.
- [0150] (Composé de thiopyridinone)

[0151] La composition selon la présente invention comprend (1) au moins un composé de thiopyridinone. Deux composés de thiopyridinone (1) ou plus peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type de composé de thiopyridinone (1) ou une combinaison de différents types de composés de thiopyridinone (1) peuvent être utilisés.

[0152] Le composé de thiopyridinone (1) est choisi parmi les composés de formule (I) ci-dessous, les tautomères de formule (I') ci-dessous, les sels de ceux-ci, les solvates, tels que les hydrates, de ceux-ci, les isomères optiques de ceux-ci, les racémates de ceux-ci, et les mélanges de ceux-ci :

[0153]



[0154] (I) (I')

[0155] dans laquelle

[0156] R_1 désigne un radical choisi parmi

[0157] a) un atome d'hydrogène, et

[0158] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C_1 - C_{10} ou ramifié en C_3 - C_{10} facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

[0159] i) -O- R_3 , et

[0160] ii) -S- R_3 ,

[0161] et

[0162] R_2 désigne un radical choisi parmi

[0163] a) un atome d'hydrogène,

[0164] b) un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C_1 - C_{12} ou ramifié en C_3 - C_{12} ou cyclique en C_3 - C_8 facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

[0165] i) -O- R_3 ,

[0166] ii) -S- R_3 ,

[0167] iii) -C(O)-O- R_3 , et

[0168] iv) un groupe aryle en C_5 - C_{12} facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C_1 - C_8 , et

[0169] c) un groupe aryle en C_5 - C_{12} , facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C_1 - C_8

[0170] dans laquelle

[0171] R_3 désigne un radical choisi parmi

[0172] a) un atome d'hydrogène, et

- [0173] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀.
- [0174] Ci-après, au sens de la présente invention et sauf indication contraire :
- [0175] - un groupe hydrocarboné « saturé linéaire en C₁-C₁₂ ou ramifié en C₃-C₁₂ » est équivalent à un « groupe alkyle linéaire (en C₁-C₁₂) ou ramifié (en C₃-C₁₂) » qui correspond à un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C₁-C₁₂ ou ramifié en C₃-C₁₂, de préférence à un groupe hydrocarboné linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀, et de manière davantage préférée à un groupe hydrocarboné linéaire en C₁-C₆ ou ramifié en C₃-C₆ ; préférentiellement, les groupes linéaires ou ramifiés peuvent être choisis parmi un méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle et tert-butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle et décyle ; plus préférentiellement, les groupes alkyles saturés linéaires ou ramifiés peuvent être choisis parmi un méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle et tert-butyle, pentyle, hexyle, heptyle et octyle, tel qu'un méthyle, éthyle, n-pentyle, n-nonyle, isobutyle ;
- [0176] - - un groupe hydrocarboné saturé « cyclique en C₃-C₈ » est un groupe cycloalkyle mono ou bicyclique contenant de 3 à 8 atomes de carbone, et notamment est un groupe cycloalkyle monocyclique en C₅ à C₇ tel qu'un groupe cyclohexyle,
- [0177] - un « radical alcoxy » est un radical alkyl-oxy pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié en C₁-C₁₆, et préférentiellement un radical hydrocarboné en C₁-C₈ ;
- [0178] - lorsque le groupe alcoxy est facultativement substitué, cela implique que le groupe alkyle est facultativement substitué comme défini ci-dessus ;
- [0179] - un groupe « aryle » représente un groupe à base de carbone, monocyclique ou bicyclique, fusionné ou non, comprenant de 5 à 12 atomes de carbone, de préférence de 6 à 10 atomes de carbone, et dans lequel au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement, le radical aryle est un groupe phényle, biphényle, naphthyle, de manière davantage préférée un groupe phényle ;
- [0180] - le terme « au moins un » est équivalent au terme « un ou plusieurs » ; et
- [0181] - le terme « inclusif » pour une plage de concentrations signifie que les limites de cette plage sont incluses dans la plage définie.
- [0182] Les sels des composés de formule (I), (I'), (II), ou (II') tels que définis ci-dessous comprennent les sels classiques non toxiques desdits composés, tels que ceux formés à partir d'un acide organique ou inorganique ou d'une base organique ou inorganique.
- [0183] À titre de sels des composés de formule (I), (I'), (II) ou (II'), on peut citer :
- [0184] les sels obtenus par addition du composé de formule (I) ou (II) à :
- [0185] une base minérale, telle que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde d'ammonium, l'hydroxyde de magnésium, l'hydroxyde de lithium, et le carbonate ou hydrogénocarbonate de sodium, de potassium ou de calcium par exemple ;

[0186] ou

[0187] une base organique telle qu'une alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire, par exemple la triéthylamine ou la butylamine. Cette alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire peut comprendre un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et peut ainsi comprendre, par exemple, une ou plusieurs fonctions alcool. On peut citer en particulier le 2-amino-2-méthylpropanol, l'éthanolamine, la triéthanolamine, le 2-diméthylaminopropanol, le 2-amino-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol et la 3-(diméthylamino)propylamine.

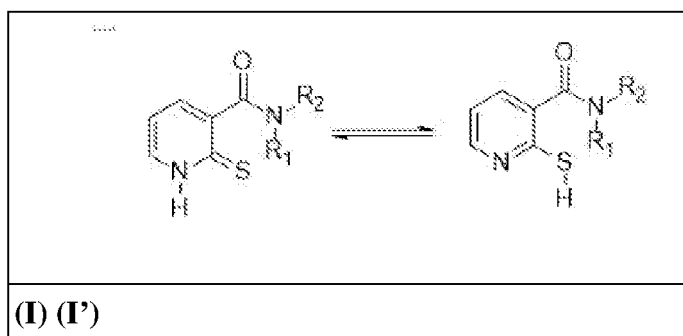
[0188] On peut également citer les sels d'acides aminés, par exemple lysine, arginine, guanidine, acide glutamique et acide aspartique. Avantagement, les sels des composés de formule (I) ou (II) (lorsqu'ils comprennent un groupe carboxy) peuvent être choisis parmi les sels de métal alcalin ou alcalino-terreux tels que les sels de sodium, potassium, calcium ou magnésium et les sels d'ammonium.

[0189] Un « sel d'acide organique ou inorganique » est plus particulièrement choisi parmi les sels choisis parmi un sel dérivé de i) acide chlorhydrique HCl, ii) acide bromhydrique HBr, iii) acide sulfurique H₂SO₄, iv) acides alkylsulfoniques : Alk-S(O)₂OH tels que l'acide méthanesulfonique et l'acide éthanesulfonique ; v) acides arylsulfoniques : Ar-S(O)₂OH tels que l'acide benzènesulfonique et l'acide toluènesulfonique ; vi) acide citrique ; vii) acide succinique ; viii) acide tartrique ; ix) acide lactique ; x) acides alcoxysulfoniques : Alk-O-S(O)OH tels que l'acide méthoxysulfonique et l'acide éthoxysulfonique ; xi) acides aryloxysulfoniques tels que l'acide toluénoxy-sulfonique et l'acide phénoxy-sulfonique ; xii) acide phosphorique H₃PO₄ ; xiii) acide acétique CH₃C(O)OH ; xiv) acide triflique CF₃SO₃H ; et xv) acide tétrafluoroborique HBF₄.

[0190] Les solvates acceptables des composés décrits dans le descriptif comprennent les solvates classiques tels que ceux formés lors de la préparation desdits composés du fait de la présence de solvants. On peut citer, à titre d'exemple, les solvates dus à la présence d'eau ou d'alcools linéaires ou ramifiés, tels que l'éthanol ou l'isopropanol.

[0191] Les isomères optiques sont en particulier les énantiomères et les diastéréoisomères.

[0192] Le composé (I') est la forme tautomère du composé (I) lorsqu'un équilibre tautomérique existe selon le schéma suivant :



- [0193] Selon un mode de réalisation de la présente invention, R_1 représente un atome d'hydrogène.
- [0194] Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, R_1 représente un groupe alkyle linéaire (en C_1-C_{10}) ou un groupe alkyle ramifié (en C_3-C_{10}), notamment un groupe alkyle linéaire (en C_1-C_6) ou un groupe alkyle ramifié (en C_3-C_6), tel que méthyle, éthyle, n-pentyle, n-nonyle, isobutyle, de manière davantage préférée éthyle. En particulier, ledit groupe alkyle de R_1 n'est pas substitué.
- [0195] Selon un mode de réalisation de la présente invention, R_2 représente un atome d'hydrogène.
- [0196] Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, R_2 représente un groupe alkyle linéaire (en C_1-C_{10}) ou un groupe alkyle ramifié (en C_3-C_{10}), notamment un groupe alkyle linéaire (en C_1-C_6) ou un groupe alkyle ramifié (en C_3-C_6), tel que méthyle, éthyle, n-pentyle, n-nonyle, isobutyle, de manière davantage préférée un groupe méthyle ou éthyle ; ledit groupe alkyle de R_2 n'étant pas substitué.
- [0197] Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, R_2 représente un groupe alkyle linéaire (en C_1-C_{10}) ou un groupe alkyle ramifié (en C_3-C_{10}), notamment un groupe alkyle linéaire (en C_1-C_6) ou un groupe alkyle ramifié (en C_3-C_6), tel que méthyle, éthyle, n-pentyle, n-nonyle, isobutyle, de manière davantage préférée méthyle ou éthyle ; ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i), ii), iii) et iv) tels que définis ci-dessus. De préférence, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou deux groupes choisis parmi i), ii) et iii), de manière davantage préférée par un ou deux groupes choisis parmi i) et iii), mieux substitué par un groupe iii) comme carboxy.
- [0198] Une autre variante pour le radical R_2 est que ledit groupe alkyle soit substitué par un groupe iv) notamment substitué par un groupe phényle.
- [0199] Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, R_2 représente un groupe cycloalkyle (en C_3-C_8), de préférence un groupe cycloalkyle (en C_5-C_7) tel que le cyclohexyle.
- [0200] Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, R_2 représente un groupe aryle en C_5-C_{12} facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C_1-C_8 , de préférence un groupe phényle en particulier non substitué.
- [0201] Selon un mode de réalisation, R_3 représente un atome d'hydrogène.
- [0202] Selon un autre mode de réalisation, R_3 représente un groupe alkyle saturé linéaire en C_1-C_{10} ou ramifié en C_3-C_{10} ; en particulier un groupe alkyle linéaire (en C_1-C_6) ou un groupe alkyle ramifié (en C_3-C_6), de préférence un groupe alkyle (en C_1-C_4) tel qu'un groupe méthyle.
- [0203] De préférence, les composés de formule (I) et le tautomère (I') ou leurs sels, leurs

isomères optiques, racémates, et/ou solvates tels que les hydrates et leurs dérivés, seuls ou en mélange

[0204] ont les significations suivantes :

[0205] R_1 désigne un radical choisi parmi

[0206] a) un atome d'hydrogène, et

[0207] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C_1-C_6 ou ramifié en C_3-C_6 facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

[0208] i) $-O-R_3$, et

[0209] ii) $-S-R_3$,

[0210] de préférence facultativement substitué par un ou plusieurs groupes i) ;

[0211] R_2 désigne un radical choisi parmi

[0212] a) un atome d'hydrogène ;

[0213] b) un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C_1-C_{10} ou ramifié en C_3-C_{10} ou cyclique en C_3-C_8 telqu'en C_5-C_6 facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi :

[0214] i) $-O-R_3$,

[0215] ii) $-S-R_3$,

[0216] iii) $-C(O)-O-R_3$, et

[0217] iv) un groupe phényle facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C_1-C_4 tels que le méthoxy,

[0218] de préférence substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) et iii), de préférence iii) tel que le carboxy ; et

[0219] R_3 désigne un radical choisi parmi

[0220] a) un atome d'hydrogène, et

[0221] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C_1-C_6 ou ramifié en C_3-C_6

[0222] Préférentiellement, les composés de formule (I) et le tautomère (I') ou leurs sels, leurs isomères optiques, racémates, et/ou solvates tels que les hydrates et leurs dérivés, seuls ou en mélange

[0223] ont les significations suivantes :

[0224] R_1 désigne un radical choisi parmi

[0225] a) un atome d'hydrogène, et

[0226] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C_1-C_4 ou ramifié en C_3-C_4 facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi i) $-OR_3$, de manière davantage préférée non substitué ;

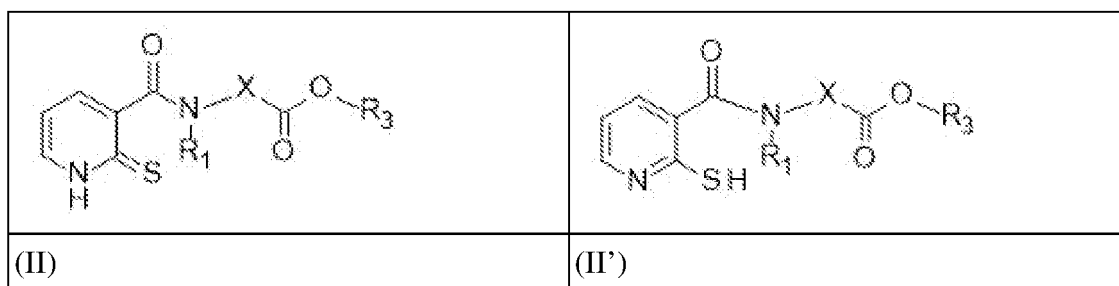
[0227] R_2 désigne un radical choisi parmi

[0228] a) un atome d'hydrogène ; et

[0229] b) un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C_1-C_{10} ou ramifié en C_3-C_{10} ou cyclique

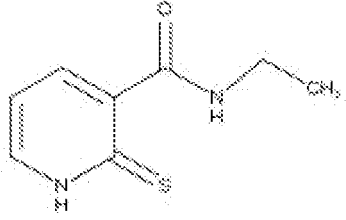
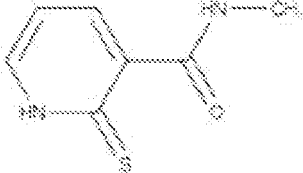
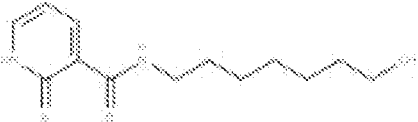
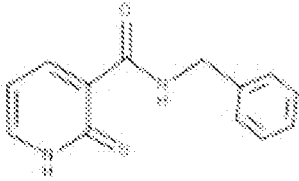
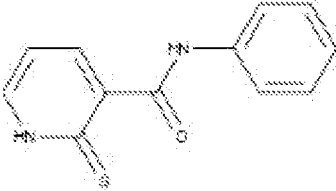
en C₃-C₈ tel qu'en C₅-C₆, facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

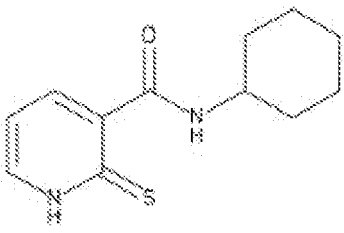
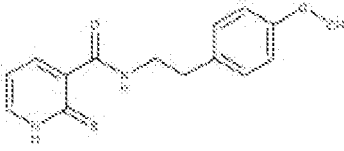
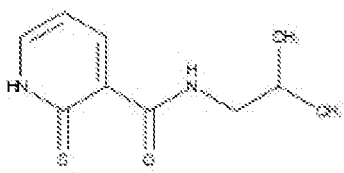
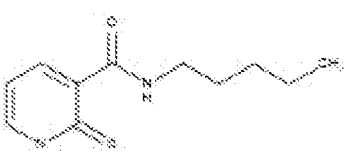
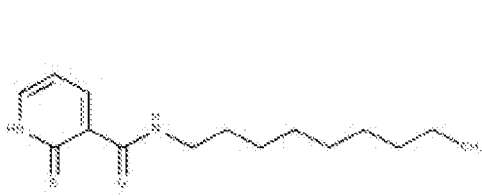
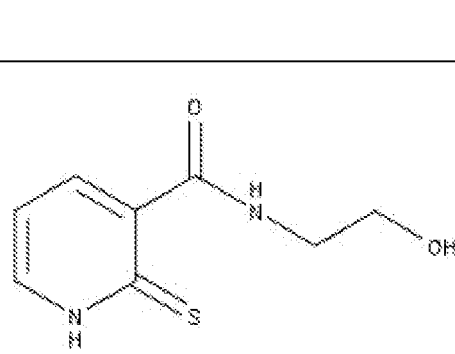
- [0230] i) -O-R₃,
- [0231] iii) -C(O)-O-R₃,
- [0232] iv) un groupe aryle en C₅-C₁₂ facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₄ ; et
- [0233] R₃ désigne un radical choisi parmi
- [0234] a) un atome d'hydrogène, et
- [0235] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₄ ou ramifié en C₃-C₄ tel que méthyle ou éthyle.
- [0236] Préférentiellement, les composés de formule (I) et le tautomère (I') ou leurs sels, leurs isomères optiques, racémates, et/ou solvates tels que les hydrates et leurs dérivés, seuls ou en mélange
- [0237] ont les significations suivantes :
- [0238] R₁ est un atome d'hydrogène ; et
- [0239] R₂ désigne un radical choisi parmi
- [0240] a) un atome d'hydrogène, et
- [0241] b) un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C₁-C₅ ou ramifié en C₃-C₅ ou cyclique en C₃-C₈ tel qu'en C₅-C₆, substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi v) -C(O)-O-R₃, de préférence substitué par un groupe iii) -C(O)-O-R₃ ; R₂ est de manière encore davantage préférée un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C₁-C₄ ou ramifié en C₃-C₄ substitué par un groupe iii) -C(O)-OR₃ ; et
- [0242] R₃ désigne un radical choisi parmi
- [0243] a) un atome d'hydrogène, et
- [0244] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₄ ou ramifié en C₃-C₄ tel que méthyle ou éthyle.
- [0245] Selon un autre mode de réalisation préféré, les composés de formule (I) et le tautomère (I') sont choisis parmi les composés de formule (II) ci-dessous et également les tautomères de ceux-ci de formule (II') ci-dessous, les sels de ceux-ci, les solvates de ceux-ci et les isomères optiques de ceux-ci, et les racémates de ceux-ci, seuls ou en mélange :

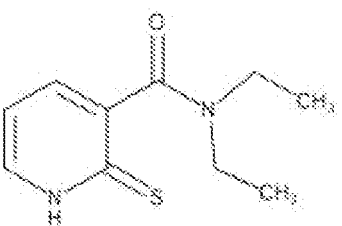
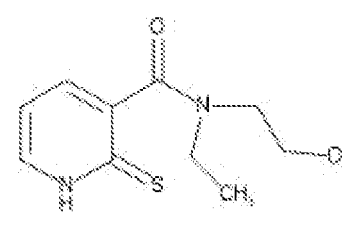
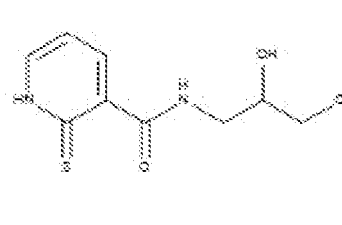
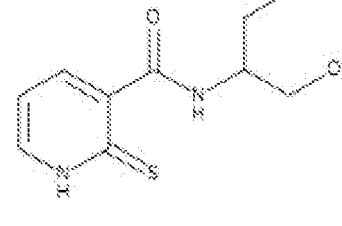
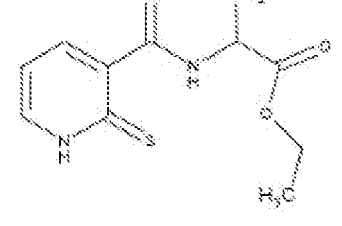
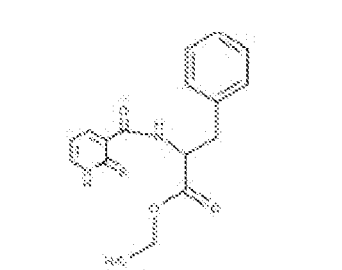


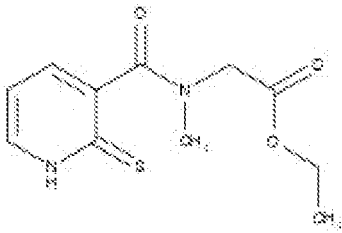
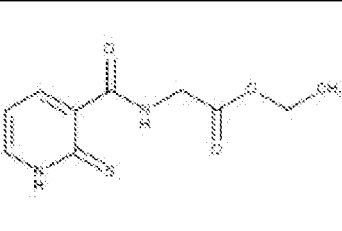
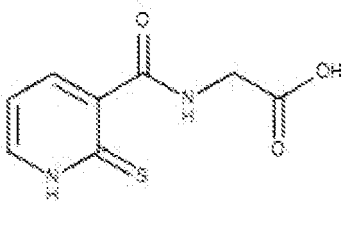
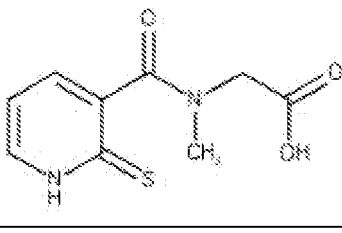
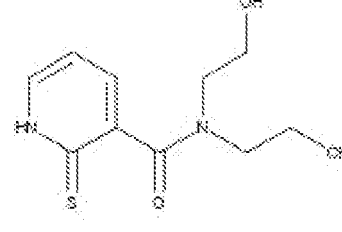
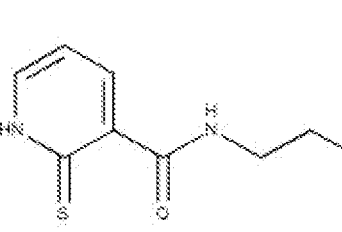
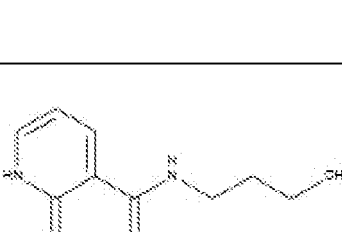
[0246] Dans la formule (II) et (II'), R₁ et R₃ ont la même signification que R₁ et R₃ pour les composés de formule (I) et (I'), et X désigne un radical alkylène -(CH₂)_n- avec n étant un nombre entier allant inclusivement de 1 à 10, de préférence allant de 1 à 6, de manière davantage préférée allant de 1 à 4, tel que 1, de préférence R₃ représente un atome d'hydrogène.

[0247] Parmi les composés de formule (I), les composés suivants sont de préférence utilisés, et leur tautomère (I') ou leurs sels, leurs isomères optiques, racémates, et/ou solvates tels que les hydrates et leurs dérivés, seuls ou en mélange :

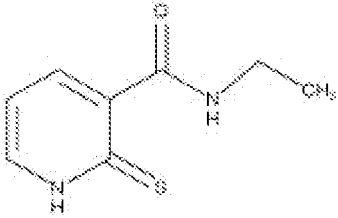
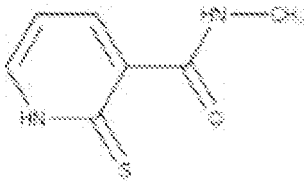
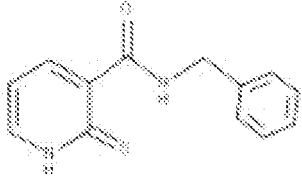
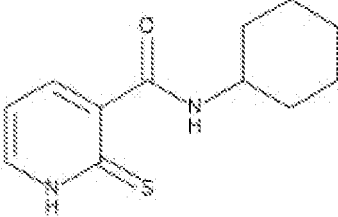
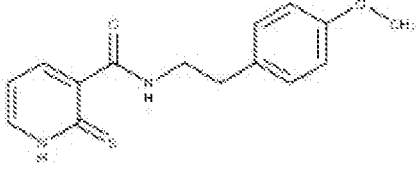
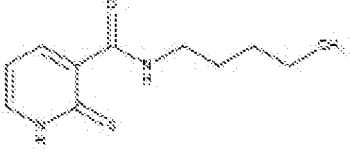
N°	Structure	Nom chimique	CAS No.
1		N-éthyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	91859-75-5
2		N-méthyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	91859-74-4
3		N-octyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	91859-77-7
4		N-benzyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	91859-79-9
5		N-phényl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	104857-16-1

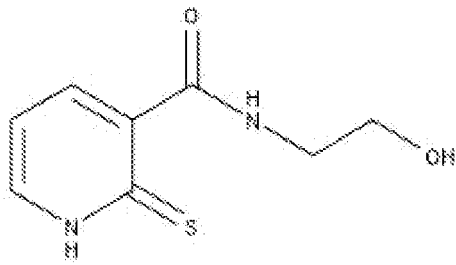
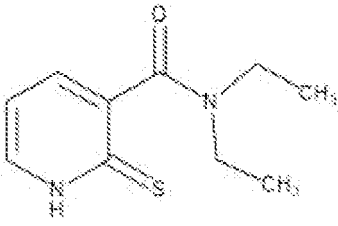
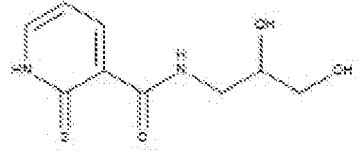
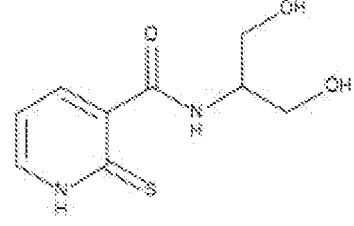
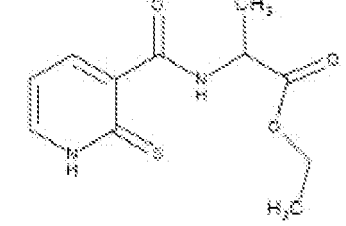
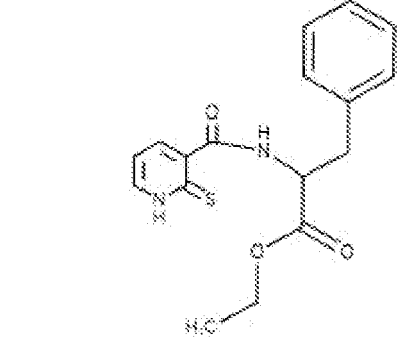
6		N-cyclohexyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	91859-78-8
7		N-[2-(4-méthoxyphényl)éthyl]-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	923682-88-6
8		N-(2-méthylpropyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	1100027-79-9
9		N-pentyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	330667-57-7
10		N-nonyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	1031149-44-6
11		N-(2-hydroxyéthyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	

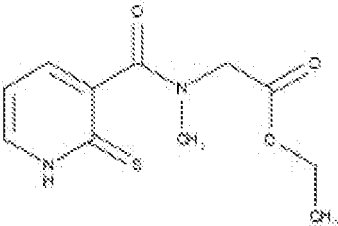
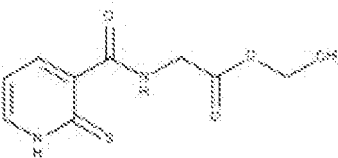
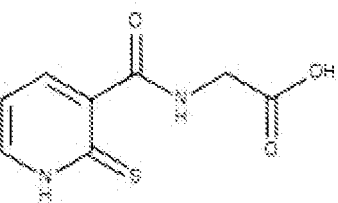
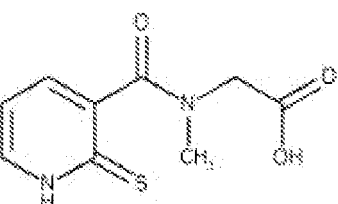
12		N,N-diéthyl 2-mercaptopyridine-3-carboxamide	
13		N-éthyl-N-(2-hydroxyéthyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	
14		N-(2,3-dihydroxypropyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	
15		N-(1,3-dihydroxypropan-2-yl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	
16		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]alaninate d'éthyle	
17		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]phénylalaninate d'éthyle	

18		N-méthyl-N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycinate d'éthyle	
19		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycinate d'éthyle	
20		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycine	
21		N-méthyl-N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycine	
22		N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	
23		N-(3-méthoxypropyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	
24		N-butyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	

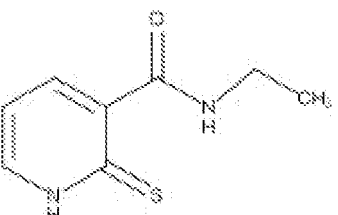
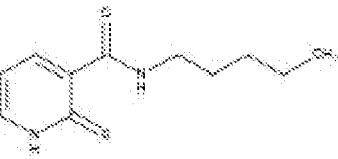
[0248] Parmi ces composés, les composés suivants sont plus particulièrement préférés :

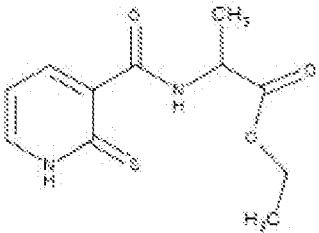
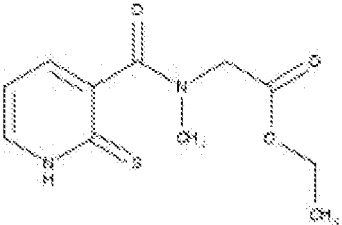
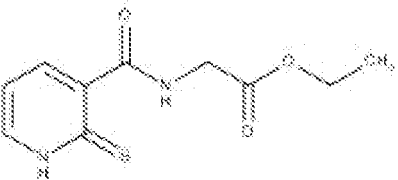
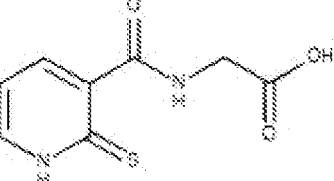
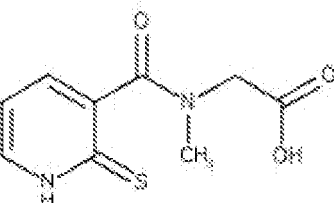
N°	Structure	Nom chimique	CAS No.
1		N-éthyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	91859-75-5
2		N-méthyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	91859-74-4
4		N-benzyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	91859-79-9
6		N-cyclohexyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	91859-78-8
7		N-[2-(4-méthoxyphényl)éthyl]-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	923682-88-6
9		N-pentyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	330667-57-7

11		N-(2-hydroxyéthyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	
12		N,N-diéthyl 2-mercaptopyridine-3-carboxamide	
14		N-(2,3-dihydroxypropyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	
15		N-(1,3-dihydroxypropan-2-yl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	
16		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]alaninate d'éthyle	
17		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]phényl alaninate d'éthyle	

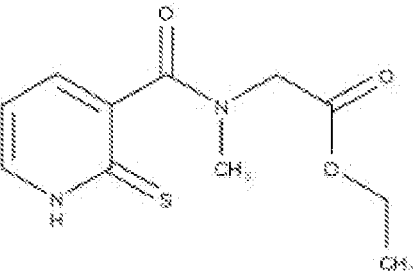
18		N-méthyl-N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycinate d'éthyle	
19		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycinate d'éthyle	
20		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycine	
21		N-méthyl-N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycine	

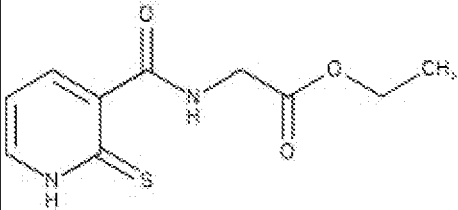
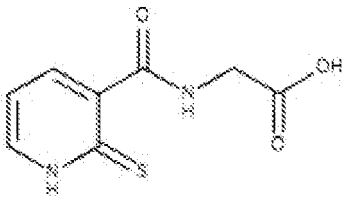
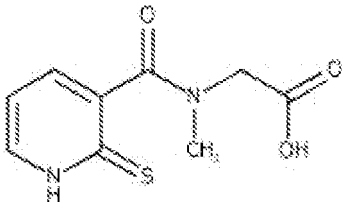
[0249] De manière davantage préférée, parmi ces composés, les composés suivants sont plus particulièrement préférés :

N°	Structure	Nom chimique	CAS No.
1		N-éthyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	91859-75-5
9		N-pentyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide	330667-57-7

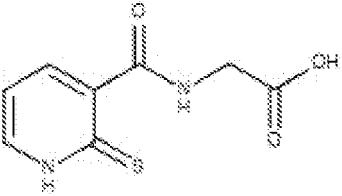
16		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]alaninate d'éthyle	
18		N-méthyl-N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycinate d'éthyle	
19		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycinate d'éthyle	
20		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycine	
21		N-méthyl-N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycine	

[0250] De manière encore davantage préférée, parmi ces composés, les composés suivants sont plus particulièrement préférés :

N°	Structure	Nom chimique	CAS No.
18		N-méthyl-N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycinate d'éthyle	

19		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycinate d'éthyle	
20		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycine	
21		N-méthyl-N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycine	

[0251] Dans le mode de réalisation le plus préféré, le composé selon la présente invention est le suivant :

20		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycine	
----	---	---	--

[0252] Tous les composés ci-dessus peuvent être obtenus par un procédé chimique connu de l'homme du métier, à partir de réactifs disponibles dans le commerce.

[0253] Le composé de thiopyridinone (1) peut être préparé conformément au procédé décrit, par exemple, dans l'EP-A-3390363 ou le WO 2017/102349, qui est incorporé ici à titre de référence.

[0254] Le composé de thiopyridinone (1) peut être un principe actif ou un composé actif dans les produits cosmétiques ou dermatologiques. Le terme principe ou composé « actif » utilisé ici désigne un ingrédient ou un composé qui a une propriété cosmétique ou dermatologique active, telle que des effets anti-oxydants, de blanchissement, de filtration des UV et des effets anti-bactériens. Le composé de thiopyridinone (1) utilisé dans la présente invention peut fonctionner comme un agent de dépigmentation, de dé-

coloration ou de blanchissement, et ainsi la composition selon la présente invention peut être utilisée comme produit de blanchissement ou comme une composition cosmétique pour le blanchissement d'une matière kératineuse.

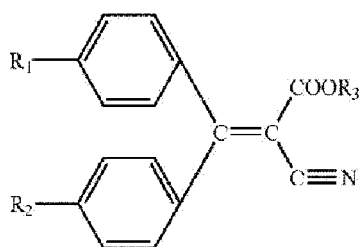
- [0255] Le composé de thiopyridinone (1) peut être utilisé comme agent pour dépigmenter, décolorer ou blanchir la peau, les poils du corps, les cils ou les cheveux, et également les lèvres et/ou les ongles, et de préférence la peau, en particulier pour éliminer les taches de pigmentation ou les taches de sénescence, et/ou comme agent anti-bronzant.
- [0256] La quantité du (des) composé(s) de thiopyridinone (1) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,05 % en poids ou plus, et de manière davantage préférée de 0,1 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0257] Par ailleurs, la quantité du (des) composé(s) de thiopyridinone (1) dans la composition selon la présente invention peut être de 10 % en poids ou moins, de préférence de 5 % en poids ou moins, et de manière davantage préférée de 3 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0258] La quantité du (des) composé(s) de thiopyridinone (1) dans la composition selon la présente invention peut aller de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, de manière davantage préférée de 0,1 % à 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0259] (Antioxydant lipophile)
- [0260] La composition selon la présente invention comprend (2) au moins un antioxydant lipophile. Deux antioxydants lipophiles ou plus peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type d'antioxydant lipophile ou une combinaison de différents types d'antioxydant lipophile peuvent être utilisés.
- [0261] Selon la présente invention, les antioxydants sont des composés qui peuvent supprimer ou réduire l'oxydation. Les antioxydants peuvent capturer ou éliminer les espèces d'oxygène actives telles qu'un oxygène singulet, un radical hydroxyle, un radical d'anion superoxyde, un peroxyde d'hydrogène.
- [0262] Les antioxydants peuvent désactiver les diverses formes radicalaires qui peuvent être présentes dans la peau.
- [0263] L'antioxydant lipophile (2) est différent du composé de thiopyridinone (1).
- [0264] Un agent réducteur peut être utilisé comme antioxydant lipophile (2).
- [0265] L'antioxydant lipophile (2) signifie ici que le coefficient de partage de l'antioxydant entre le n-butanol et l'eau est > 1 , de manière davantage préférée > 10 et de manière encore davantage préférée > 100 .
- [0266] L'agent antioxydant lipophile (2) est hydrophobe, et n'est pas un agent antioxydant hydrophile tel que l'acide ascorbique ou le glutathion.
- [0267] En tant qu'antioxydant lipophile (2), on peut citer les antioxydants phénoliques qui

ont une structure de phénol encombré ou une structure de phénol semi-encombré à l'intérieur de la molécule. En tant qu'exemples spécifiques de tels composés, on peut citer

- [0268] le 3,5-bis(acide 1,1-diméthyléthyl)-4-hydroxybenzènepropanoïque) qui porte le nom INCI de pentaerythrityl tetra-di-t-butyl hydroxyhydrocinnamate, le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol, le 2,6-di-tert-butyl-4-éthylphénol, le 2-tert-butyl-4-méthoxyphénol, le 3-tert-butyl-4-méthoxyphénol, le mono- ou di- ou tri-(α -méthylbenzyl)phénol, le 2,2'-méthylènebis(4-éthyl-6-tert-butylphénol), le 2,2'-méthylènebis(4-méthyl-6-tert-butylphénol), le 4,4'-butylidènebis(3-méthyl-6-tert-butylphénol), le 4,4'-thiobis(3-méthyl-6-tert-butylphénol), la 2,5-di-tert-butylhydroquinone, la 2,5-di-tert-amylhydroquinone, le tris[N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)]isocyanurate, le 1,1,3-tris(2-méthyl-4-hydroxy-5-tert-butylphényl)butane, le butylidène-1,1bis[3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)propionate], le 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle, le tétrakis[méthylène-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionato]méthane, le bis[3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)propionate] de triéthylène glycol, le 3,9-bis{2-[3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)propionyloxy]-1,1-diméthyléthyl}-2,4,8,10-tétraoxaspiro[5.5]undécane, le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzène, le 2,2-thiodiéthylènebis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate], le N,N'-hexaméthylènebis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamide), le bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate] de 1,6-hexanediol, la 1,3,5-tris[(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-xylyl)méthyl]-1,3,5-triazine-2,4,6-trione, la 2,4-bis(n-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylanilino)-1,3,5-triazine, l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3'-tert-butyl-5'-méthyl-2'-hydroxybenzyl)-4-méthylphényle, l'acrylate de 2-[1-(2-hydroxy-3,5-di-tert-pentylphényl)éthyl]-4,6-di-tert-pentylphényle, le 4,6-bis[(octylthio)méthyl]-o-crésol, le 2,4-di-tert-butylphényl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate et le 1,6-hexanediolbis[propionate de 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényle)].
- [0269] En tant qu'antioxydant lipophile (2), on peut également citer le BHA (hydroxyl anisole butylé = 2-tert-butyl-4-méthoxyphénol et/ou le 3-tert-butyl-4-méthoxyphénol) et le BHT (hydroxyl toluène butylé = di-tert-butyl 4-hydroxytoluène).
- [0270] En tant qu'antioxydant lipophile (2), on peut également citer la vitamine E (ou les tocophérols et le tocotriénol) et les dérivés de ceux-ci, tels que l'acétate de tocophéryle.
- [0271] En tant qu'antioxydant lipophile (2), on peut également citer les acrylates de diphényle, de préférence les alpha-cyanodiphénylacrylates qui peuvent être représentés

par la formule générale suivante :

[0272]



[0273] dans laquelle

[0274] l'un ou les deux de R_1 et R_2 est indépendamment un radical alcoxy en C_{1-30} à chaîne linéaire ou ramifiée et tout radical non-alcoxy R_1 ou R_2 est un hydrogène ; et

[0275] R_3 est un alkyle en C_{1-30} à chaîne linéaire ou ramifiée.

[0276] En variante, l'un ou les deux de R_1 et R_2 est indépendamment un radical alcoxy en C_{1-8} et tout radical R_1 ou R_2 non-alcoxy est un hydrogène ; et R_3 est un alkyle en C_{2-20} à chaîne linéaire ou ramifiée.

[0277] En variante, l'un ou les deux de R_1 et R_2 est indépendamment un méthoxy, et tout R_1 ou R_2 non-méthoxy est un hydrogène ; et R_3 est un alkyle en C_{2-20} à chaîne linéaire ou ramifiée.

[0278] Un alpha-cyanodiphenylacrylate adéquat est l'éthylhexyl méthoxycrylène, ou le 2-cyano-3-(4-méthoxyphényl)-3-phénylpropénoate de 2-éthylhexyle, dans laquelle R_1 est un méthoxy, R_2 est un hydrogène, et R_3 est un 2-éthylhexyle.

[0279] En tant qu'antioxydant lipophile (2), on peut également citer l'acide férulique et les dérivés de celui-ci (esters, sels, etc.). On peut en particulier citer les esters d'acide férulique et d'alcools en C_1-C_{30} , en particulier le férulate de méthyle, le férulate d'éthyle, le férulate d'isopropyle et le férulate d'octyle, ainsi que l'oryzanol, en particulier le gamma-oryzanol, tel que l'oryzanol-A, l'oryzanol-C et le férulate de campestéryle.

[0280] En tant qu'antioxydant lipophile (2), on peut citer les antioxydants non phénoliques. Par exemple, on peut citer un composé non phénolique incluant du soufre incluant au moins un atome de soufre, en particulier l'acide thiodipropionique et les dérivés de celui-ci (esters, sels, etc.), tels que le thiodipropionate de dilauryle, le thiodipropionate de dimyristyle et le thiodipropionate de distéaryle.

[0281] Il est préférable que l'antioxydant lipophile (2) soit choisi dans le groupe constitué du dibutylhydroxytoluène (BHT), de l'éthylhexyl méthoxycrylène, de l'acétate de tocophéryle, de l'oryzanol, du tétra-di-t-butyl hydroxyhydrocinnamate de pentaérythrityle, du thiopropionate de dilauryle, et des mélanges de ceux-ci.

[0282] La quantité du (des) antioxydant(s) lipophile(s) (2) dans la composition selon la présente invention peut être de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,05 % en poids ou plus, et de manière davantage préférée de 0,1 % en poids ou plus, par rapport

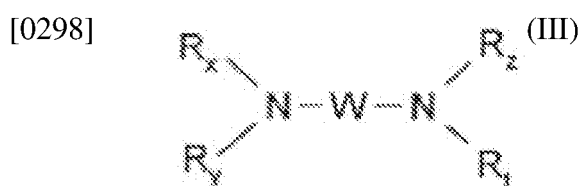
au poids total de la composition.

- [0283] Par ailleurs, la quantité du (des) antioxydant(s) lipophile(s) (2) dans la composition selon la présente invention peut être de 10 % en poids ou moins, de préférence de 5 % en poids ou moins, et de manière davantage préférée de 3 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0284] La quantité du (des) antioxydant(s) lipophile(s) (2) dans la composition selon la présente invention peut aller de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, de manière davantage préférée de 0,1 % à 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0285] Le rapport pondéral de la quantité du (des) composé(s) de thiopyridinone (1) à la quantité du (des) antioxydant(s) lipophile(s) (2), dans la composition selon la présente invention, peut être de 0,1 ou plus, de préférence de 0,4 ou plus, et de manière davantage préférée de 0,6 ou plus.
- [0286] Par ailleurs, le rapport pondéral de la quantité du (des) composé(s) de thiopyridinone (1) à la quantité du (des) antioxydant(s) lipophile(s), dans la composition selon la présente invention, peut être de 4 ou moins, de préférence de 3 ou moins, et de manière davantage préférée de 2 ou moins.
- [0287] Le rapport pondéral de la quantité du (des) composé(s) de thiopyridinone (1) à la quantité du (des) antioxydant(s) lipophile(s), dans la composition selon la présente invention, peut aller de 0,1 à 4, de préférence de 0,4 à 3, et de manière davantage préférée de 0,6 à 2.
- [0288] (Agent de correction du pH)
- [0289] La composition selon la présente invention peut comprendre (3) au moins un agent de correction du pH (correcteur de pH). Deux ou plusieurs agents de correction du pH peuvent être utilisés en combinaison. Ainsi, un seul type d'agent de correction du pH ou une combinaison de différents types d'agents de correction du pH peut être utilisé.
- [0290] En tant qu'agent de correction du pH (3), on peut utiliser au moins un agent acidifiant et/ou au moins un agent basifiant (agent alcalin).
- [0291] L'agent acidifiant peut être un acide monovalent ou polyvalent, tel que divalent.
- [0292] Les agents acidifiants peuvent être, par exemple, des acides minéraux (inorganiques) tels que acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide phosphorique, ou des acides organiques tels que des acides carboxyliques, par exemple acide tartrique, acide citrique et acide lactique, ainsi que des acides sulfoniques.
- [0293] L'agent basifiant peut être une base monovalente ou polyvalente, telle que divalente.
- [0294] Les agents basifiants peuvent être minéraux (inorganiques) ou organiques, ou hybrides.
- [0295] Les agents basifiants minéraux peuvent être choisis parmi l'ammoniaque aqueuse ; les carbonates ou bicarbonates de métal alcalin tels que les carbonates de sodium ou de

potassium et les bicarbonates de sodium ou de potassium ; les hydroxydes de métal alcalin tels que l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium ; et leurs mélanges.

[0296] Les agents basifiants organiques peuvent être choisis parmi les amines organiques dont le pK_b à 25°C est inférieur à 12, de préférence inférieur à 10, et encore plus avantageusement inférieur à 6. Il convient de noter qu'il s'agit du pK_b correspondant à la fonction de plus grande basicité. En outre, les amines organiques ne comprennent aucune chaîne grasse alkyle ou alcényle comprenant plus de dix atomes de carbone.

[0297] L'agent basifiant organique peut être choisi, par exemple, parmi les alcanolamines, éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, acides aminés et composés amine de formule (III) ci-dessous :



[0299] dans laquelle

[0300] W représente un radical alkylène divalent en C₁-C₆ facultativement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyles ou un radical alkyle en C₁-C₆, et facultativement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tels que O et N, et

[0301] R_x, R_y, R_z et R_t, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆, hydroxyalkyle en C₁-C₆, ou aminoalkyle en C₁-C₆.

[0302] Des exemples de composés amine de formule (III) qui peuvent être mentionnés incluent le 1,3-diaminopropane, le 1,3-diamino-2-propanol, la spermine et la spermidine.

[0303] Le terme « alcanolamine » désigne une amine organique comprenant une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, et un ou plusieurs groupes alkyle linéaires ou ramifiés en C₁-C₈ portant un ou plusieurs radicaux hydroxyle.

[0304] Les alcanolamines telles que les monoalcanolamines, les dialcanolamines ou les trialcanolamines comprenant un à trois radicaux hydroxyalkyle en C₁-C₄ identiques ou différents peuvent convenir à la présente invention. Parmi les composés de ce type, on peut citer monoéthanolamine (MEA), diéthanolamine, triéthanolamine, monoisopropanolamine, diisopropanolamine, N-diméthylaminoéthanolamine, 2-amino-2-méthyl-1-propanol, triisopropanolamine, 2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol, 3-amino-1,2-propanediol, 3-diméthylamino-1,2-propanediol et tris(hydroxyméthylamino)méthane.

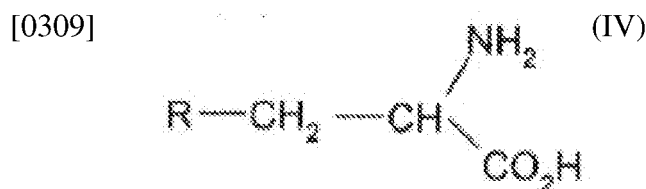
[0305] Les acides aminés qui peuvent être utilisés sont d'origine naturelle ou synthétique,

sous leur forme L, D ou racémique, et comprennent au moins une fonction acide choisie plus particulièrement parmi les fonctions acide carboxylique, acide sulfonique, acide phosphonique ou acide phosphorique. Les acides aminés peuvent être sous forme neutre ou ionique.

[0306] Comme acides aminés pouvant être utilisés dans la présente invention, on peut citer notamment acide aspartique, acide glutamique, alanine, arginine, ornithine, citrulline, asparagine, carnitine, cystéine, glutamine, glycine, histidine, lysine, isoleucine, leucine, méthionine, N-phénylalanine, proline, sérine, taurine, thréonine, tryptophane, tyrosine et valine.

[0307] Il peut être préférable que les acides aminés soient des acides aminés basiques comprenant une fonction amine additionnelle facultativement incluse dans un cycle ou dans une fonction uréido.

[0308] De tels acides aminés basiques peuvent de préférence être choisis parmi ceux répondant à la formule (IV) ci-dessous :



[0310] dans laquelle

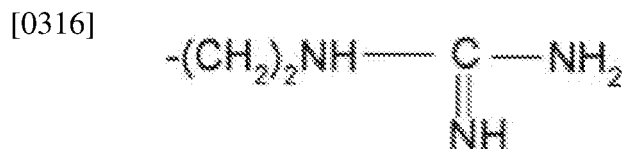
[0311] R représente un groupe choisi parmi :



[0313] $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$,

[0314] $-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$,

[0315] $-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$, et



[0317] Les composés correspondant à la formule (IV) incluent histidine, lysine, arginine, ornithine et citrulline.

[0318] L'agent basifiant organique peut être choisi parmi les amines organiques de type hétérocyclique. Outre l'histidine qui a déjà été citée dans les acides aminés, on peut citer en particulier pyridine, pipéridine, imidazole, triazole, tétrazole et benzimidazole.

[0319] L'agent basifiant organique peut également être choisi parmi les dipeptides d'acides aminés. Comme dipeptides d'acides aminés pouvant être utilisés dans la présente

invention, on peut citer notamment la carnosine, l'ansérine et la baléine.

- [0320] L'agent basifiant organique peut également être choisi parmi les composés comprenant une fonction guanidine. Comme amines de ce type pouvant être utilisées dans la présente invention, outre l'arginine, qui a déjà été mentionnée comme acide aminé, on peut citer notamment créatine, créatinine, 1,1-diméthylguanidine, 1,1-diéthyl-guanidine, glycocycamine, metformine, agmatine, N-amidinoalanine, acide 3-guanidino-propionique, acide 4-guanidinobutyrique et acide 2-([amino(imino)méthyl]amino)éthane-1-sulfonique.
- [0321] Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, l'agent basifiant organique peut être choisi parmi les acides aminés, de préférence les acides aminés basiques, et de manière davantage préférée l'arginine, la lysine, l'histidine ou leurs mélanges. De manière encore davantage préférée, l'agent basifiant organique peut être l'arginine.
- [0322] Les composés hybrides qui peuvent être mentionnés incluent les sels des amines mentionnées précédemment avec des acides tels que l'acide carbonique ou l'acide chlorhydrique. Le carbonate de guanidine ou le chlorhydrate de monoéthanolamine peuvent en particulier être utilisés.
- [0323] L'agent de correction du pH (3) peut être présent en une quantité de 0,01 % en poids ou plus, de préférence de 0,05 % en poids ou plus, et de manière davantage préférée de 0,1 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0324] L'agent de correction du pH (3) peut être présent en une quantité de 15 % en poids ou moins, de préférence de 10 % en poids ou moins, et de manière davantage préférée de 5 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0325] L'agent de correction du pH (3) peut être présent en une quantité allant de 0,01 % à 15 % en poids, de préférence de 0,05 % à 10 % en poids, et de manière davantage préférée de 0,1 % à 5 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0326] Il est préférable que la composition selon la présente invention ait un pH de 4,5 ou plus, et de manière davantage préférée de 5 ou plus.
- [0327] Il est préférable que la composition selon la présente invention ait un pH de 6,5 ou moins, et de manière davantage préférée de 6 ou moins.
- [0328] Il est préférable que la composition selon la présente invention ait un pH de 4,5 à 6,5, et de manière davantage préférée de 5 à 6.
- [0329] Le pH de la composition désigne le pH de la phase aqueuse de la composition selon la présente invention. Le pH peut être mesuré conformément à la JIS Z 8802 (2011).
- [0330] Il peut être préférable qu'au moins un tampon ou agent tampon soit également utilisé, comme agent de correction du pH (3), en combinaison avec l'agent acidifiant et/ou l'agent basifiant, afin de stabiliser le pH de la composition selon la présente invention.

- [0331] Comme tampon, on peut utiliser n'importe lequel des tampons communément connus. Par exemple, des sels d'acides ou de bases, de préférence des sels d'acides faibles ou de bases faibles, peuvent être utilisés. Par exemple, le citrate de sodium ou le lactate de sodium peut être utilisé comme tampon, si l'acide citrique ou l'acide lactique est utilisé comme agent acidifiant.
- [0332] (Eau)
- [0333] La composition selon la présente invention peut comprendre (4) de l'eau.
- [0334] La quantité de l'eau (4) dans la composition selon la présente invention peut être de 30 % en poids ou plus, de préférence de 35 % en poids ou plus, et de manière davantage préférée de 40 % en poids ou plus, par rapport au poids total de la composition.
- [0335] Par ailleurs, la quantité de l'eau (4) dans la composition selon la présente invention peut être de 99 % en poids ou moins, de préférence de 95 % en poids ou moins, et de manière davantage préférée de 90 % en poids ou moins, par rapport au poids total de la composition.
- [0336] La quantité d'eau (4) dans la composition selon la présente invention peut être de 30 % à 99 % en poids, de préférence de 35 % à 95 % en poids, et de manière davantage préférée de 40 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0337] (Autres additifs facultatifs)
- [0338] La composition selon la présente invention peut également comprendre un autre (d'autres) additif(s) facultatif(s) quelconque(s) habituellement utilisés dans le domaine de la cosmétique, choisis, par exemple, parmi les solvants, les agents chélatants, les agents actifs cosmétiques autres que l'ingrédient (1), tels que les huiles, les conservateurs, et les mélanges de ceux-ci.
- [0339] Cela fait partie des opérations ordinaires pour l'homme du métier d'ajuster la nature et la quantité des additifs facultatifs ci-dessus qui peuvent être présents dans la composition selon la présente invention de telle manière que les propriétés cosmétiques souhaitées ne soient pas affectées par ceux-ci.
- [0340] Quant aux solvants, on peut citer un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables, qui peuvent être des alcools : en particulier des alcools monovalents tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique et l'alcool phényléthylique ; les diols tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol et le butylène glycol ; d'autres polyols tels que le glycérol, un sucre et les alcools glucidiques ; et les éthers tels que les éthers monométhyle, monoéthyle et monobutyle d'éthylène glycol, l'éther monométhyle, monoéthyle et monobutyle de propylène glycol, et les éthers monométhyle, monoéthyle et monobutyle de butylène glycol.
- [0341] Le(s) solvant(s) organique(s) peu(ven)t être présent(s) en une concentration de

0,01 % à 30 % en poids, de préférence de 0,1 % à 20 % en poids, et de manière davantage préférée de 1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0342] [Préparation]

[0343] La composition selon la présente invention peut être préparée en mélangeant les ingrédients essentiels et facultatifs décrits ci-dessus de manière classique.

[0344] Par exemple, la composition selon la présente invention peut être préparée par un procédé comprenant les étapes de

[0345] mélange de

[0346] (1) au moins un composé de thiopyridinone ; et

[0347] (2) au moins un antioxydant lipophile.

[0348] Il est possible de mélanger en outre l'un quelconque des ingrédients facultatifs.

[0349] Le mélange peut être effectué à toute température telle que la température ambiante (par exemple, 20-25 °C, de préférence à 25°C), de préférence à une température de 30 °C ou plus, de préférence de 40 °C ou plus, et de manière davantage préférée de 50 °C ou plus. Il est préférable de mélanger en outre avec l'un quelconque des ingrédients facultatifs décrits ci-dessus tels qu'un agent de correction du pH.

[0350] La forme de la composition selon la présente invention n'est pas particulièrement limitée, et peut prendre diverses formes telles qu'une émulsion E/H, une émulsion H/E, un gel, une solution, ou autre. Il est préférable que la composition selon la présente invention soit sous la forme d'une émulsion, de préférence d'une émulsion H/E, et de manière davantage préférée d'une émulsion de gel H/E.

[0351] [Procédé cosmétique]

[0352] La composition selon la présente invention peut être utilisée comme composition cosmétique ou dermatologique, de préférence comme composition cosmétique, et de manière davantage préférée comme composition cosmétique pour une matière kératineuse. En tant que matière kératineuse, on peut citer la peau, le cuir chevelu, les poils, les muqueuses telles que les lèvres et les ongles.

[0353] La composition selon la présente invention peut être utilisée en tant que produit de dépigmentation, de décoloration ou de blanchissement pour une matière kératineuse telle que la peau. En particulier, la composition selon la présente invention peut être utilisée en tant que produit de blanchissement.

[0354] La composition selon la présente invention peut de préférence être destinée à une application sur une matière kératineuse telle que la peau, le cuir chevelu et/ou les lèvres, de préférence la peau.

[0355] Ainsi, la composition selon la présente invention peut être utilisée pour un procédé cosmétique pour une matière kératineuse, de préférence la peau. Dans un mode de réalisation, la présente invention porte sur un procédé cosmétique, de préférence un

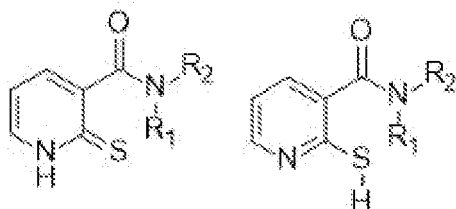
procédé de blanchissement, pour une matière kératineuse, de préférence la peau, comprenant l'étape d'application sur la matière kératineuse de la composition selon la présente invention.

[0356] La composition selon la présente invention peut être utilisée en tant que composition cosmétique topique sous la forme d'une lotion, d'un lait, d'une crème, d'un gel, d'une pâte, d'un sérum, d'une mousse ou d'un aérosol.

[0357] [Utilisation]

[0358] La présente invention porte également sur une utilisation de (2) au moins un antioxydant lipophile dans une composition comprenant (1) au moins un composé choisi parmi les composés de formule (I) ci-dessous, les tautomères de formule (I') ci-dessous, les sels de ceux-ci, les solvates, tels que les hydrates, de ceux-ci, les isomères optiques de ceux-ci, les racémates de ceux-ci, et les mélanges de ceux-ci :

[0359]



[0360] (I) (I')

[0361] dans laquelle

[0362] R₁ désigne un radical choisi parmi

[0363] a) un atome d'hydrogène, et

[0364] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀ facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

[0365] i) -O-R₃, et

[0366] ii) -S-R₃,

[0367] et

[0368] R₂ désigne un radical choisi parmi

[0369] a) un atome d'hydrogène,

[0370] b) un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C₁-C₁₂ ou ramifié en C₃-C₁₂ ou cyclique en C₃-C₈ facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

[0371] i) -O-R₃,

[0372] ii) -S-R₃,

[0373] iii) -C(O)-O-R₃, et

[0374] iv) un groupe aryle en C₅-C₁₂ facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₈, et

[0375] c) un groupe aryle en C₅-C₁₂, facultativement substitué par un ou plusieurs hy-

droxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₈

[0376] dans laquelle

[0377] R₃ désigne un radical choisi parmi

[0378] a) un atome d'hydrogène, et

[0379] b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀

[0380] afin de stabiliser le(s) composé(s) (1).

[0381] Le terme « stabiliser » a la même signification qu'augmenter la stabilité.

[0382] L'utilisation selon la présente invention peut augmenter la stabilité du composé de thiopyridinone (1) dans la composition comprenant celui-ci.

[0383] Par conséquent, l'utilisation selon la présente invention peut permettre de stocker une composition comprenant le composé de thiopyridinone (1) pendant une longue période de temps, et en particulier même dans des conditions chaudes.

[0384] Les explications ci-dessus relatives au composé de thiopyridinone (1) et à l'antioxydant lipophile (2) pour les compositions selon la présente invention peuvent également s'appliquer à celles utilisées dans l'utilisation selon la présente invention.

[0385] La composition dans l'utilisation selon la présente invention peut inclure l'un quelconque des ingrédients facultatifs tel qu'expliqué ci-dessus pour les compositions selon la présente invention.

[0386] EXEMPLES

[0387] La présente invention sera décrite de manière plus détaillée à l'aide d'exemples. Toutefois, ces exemples ne doivent pas être interprétés comme limitant la portée de la présente invention.

[Exemples 1-6 et Exemple comparatif 1]

[0388] [Préparation]

[0389] Chacune des compositions selon les Exemples 1 à 6 et l'Exemple comparatif 1 a été préparée en mélangeant les ingrédients figurant dans le Tableau 1. Les valeurs numériques pour les quantités des ingrédients sont toutes basées sur le « % en poids » en tant que matériaux actifs.

[0390] [Tableaux1]

Ingrédients	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. Comp. 1
Eau	qsp100	qsp100	qsp100	qsp100	qsp100	qsp100	qsp100
Glycérine	3	3	3	3	3	3	3
Butylène glycol	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Conservateurs	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
N-[(2-thioxo-1,2-dihydro- pyridin-3-yl)carbonyl]glycine	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Hydroxyde de potassium	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
Isoparaffine en C13-16	2	2	2	2	2	2	2
Épaississants	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Dilaureamidoglutamide lysine sodique	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxytoluène	0,5	-	-	-	-	-	-
Éthylhexyl méthoxycrylène	-	0,5	-	-	-	-	-
Acétate de tocophéryle	-	-	0,5	-	-	-	-
Oryzanol	-	-	-	0,5	-	-	-
Hydroxyhydrocinnamate de pentaérythrityl tétra-di-t-butyle	-	-	-	-	0,5	-	-
Thiodipropionate de dilauryle	-	-	-	-	-	0,5	-
Filtres à UV	25	25	25	25	25	25	25
Beurre de butyrospermum Parkii	1	1	1	1	1	1	1

(karité)							
Oléate de sorbitan	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Poly (acrylate d'alkyle en C10-30)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

[0391] N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycine

(2-MERCAPTONICOTINOYL GLYCINE) : Composé 20

[0392] [Évaluations]

[0393] (Taux restant de composé de thiopyridinone)

[0394] La quantité du composé de thiopyridinone dans chacune des compositions selon les Exemples 1 à 6 et l'Exemple comparatif 1 a été mesurée par un dosage HPLC-UV aux instants suivants.

[0395] Instant (1) Juste après la préparation de la composition (T0)

[0396] Instant (2) 2 semaines après la préparation, où la composition a été maintenue dans un récipient fermé hermétiquement et à l'abri de la lumière à 55 °C

[0397] Les détails du dosage HPLC-UV étaient comme suit.

[0398] Appareil/Réactifs

Système HPLC	LC ultra performance (UPLC)
Colonne HPLC	RP18, 1,7 µm, 2,1 mm x 100 mm
Éluant A	Acide phosphorique à 0,1 % dans l'eau
Éluant B	Méthanol

[0399] Conditions de HPLC

Détecteur UV	296 nm
Temp. de la colonne	30 °C
Débit	0,4 ml/min
Volume d'injection	1 µl
Phase mobile	Mode gradient A : Acide phosphorique à 0,1 % dans l'eau B : Méthanol

[0400] Le taux restant de composé de thiopyridinone a été déterminé par l'équation suivante :

[0401] Taux restant de composé de thiopyridinone (%) =

[0402] Quantité de composé de thiopyridinone à l'Instant (2)/Quantité de composé de thio-

pyridinone à l'Instant (1)

[0403] Les résultats sont montrés à la ligne « Taux restant de composé de thiopyridinone (%) » dans le Tableau 2 ci-dessous.

[0404] Le taux restant de composé de thiopyridinone a également été classé selon les critères suivants :

[0405] Très bon : 90 % ou plus

[0406] Bon : plus de 85 % à moins de 90 %

[0407] Mauvais : 85 % ou moins

[0408] Les résultats sont montrés à la ligne « Stabilité » dans le Tableau 2 ci-dessous.

[0409] [Tableaux2]

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. Comp. 1
Taux restant (%) de composé de thio-pyridinone	87	89	89	92	92	89	85
Stabilité	Bonne	Bonne	Bonne	Très bon	Très bon	Bonne	Mauvais

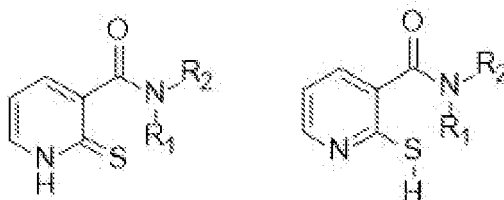
[0410] (Résultats)

[0411] Les compositions selon les Exemples 1 à 6, dont chacun incluait un composé de thiopyridinone et une variété d'antioxydants lipophiles, étaient plus stables, même à température élevée, de telle manière qu'une quantité plus importante du composé de thiopyridinone restait, qu'avec la composition selon l'Exemple comparatif 1 qui n'incluait pas d'antioxydant lipophile.

Revendications

[Revendication 1]

Composition, de préférence une composition cosmétique, comprenant (1) au moins un composé choisi parmi les composés de formule (I) ci-dessous, les tautomères de formule (I') ci-dessous, les sels de ceux-ci, les solvates, tels que les hydrates, de ceux-ci, les isomères optiques de ceux-ci, les racémates de ceux-ci, et les mélanges de ceux-ci :



(I) (I')

dans laquelle

R₁ désigne un radical choisi parmi

- a) un atome d'hydrogène, et
- b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou en C₃-C₁₀ ramifié facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

i) -O-R₃, et

ii) -S-R₃,

et

R₂ désigne un radical choisi parmi

- a) un atome d'hydrogène,
- b) un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C₁-C₁₂ ou ramifié en C₃-C₁₂ ou cyclique en C₃-C₈ facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

i) -O-R₃,

ii) -S-R₃,

iii) -C(O)-O-R₃, et

- iv) un groupe aryle en C₅-C₁₂ facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₈, et

- c) un groupe aryle en C₅-C₁₂, facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₈ dans laquelle

R₃ désigne un radical choisi parmi

- a) un atome d'hydrogène, et

b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀ ;
et

(2) au moins un antioxydant lipophile.

[Revendication 2]

Composition selon la revendication 1, dans laquelle :

R₁ de formule (I) et (I') représente un atome d'hydrogène ;

ou

R₁ de formule (I) et (I') représente un groupe alkyle linéaire (en C₁-C₁₀) ou un groupe alkyle ramifié (en C₃-C₁₀), notamment un groupe alkyle linéaire (en C₁-C₆) ou un groupe alkyle ramifié (en C₃-C₆), tel que méthyle, éthyle, n-pentyle, n-nonyle, isobutyle, de manière davantage préférée éthyle, en particulier ledit groupe alkyle de R₁n'est pas substitué.

[Revendication 3]

Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle :

R₂ de formule (I) et (I') représente un atome d'hydrogène ;

ou

R₂ de formule (I) et (I') représente un groupe alkyle linéaire (en C₁-C₁₀) ou un groupe alkyle ramifié (en C₃-C₁₀), notamment un groupe alkyle linéaire (en C₁-C₆) ou un groupe alkyle ramifié (en C₃-C₆), tel que méthyle, éthyle, n-pentyle, n-nonyle, isobutyle, de manière davantage préférée un groupe méthyle ou éthyle ; ledit groupe alkyle de R₂n'étant pas substitué.

[Revendication 4]

Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle :

R₂ de formule (I) et (I') représente un groupe alkyle linéaire (en C₁-C₁₀) ou un groupe alkyle ramifié (en C₃-C₁₀), notamment un groupe alkyle linéaire (en C₁-C₆) ou un groupe alkyle ramifié (en C₃-C₆), tel que méthyle, éthyle, n-pentyle, n-nonyle, isobutyle, de manière davantage préférée méthyle ou éthyle ; ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i), ii), iii) et iv) tels que définis ci-dessus, de préférence ledit groupe alkyle étant substitué par un ou deux groupes choisis parmi i), ii) et iii), de manière davantage préférée par un ou deux groupes choisis parmi i) et iii), mieux substitué par un groupe iii) tel que le carboxy.

[Revendication 5]

Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle :

R₂ de formule (I) et (I') représente un groupe cycloalkyle (en C₃-C₈), de préférence un groupe cycloalkyle (en C₃-C₇) tel que le cyclohexyle ;

ou

R₂ de formule (I) et (I') représente un groupe aryle en C₅-C₁₂ facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou

plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₈, de préférence un groupe phényle en particulier non substitué.

[Revendication 6]

Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle :

R₃ de formule (I) et (I') représente un atome d'hydrogène ;

ou

R₃ de formule (I) et (I') représente un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀ ; en particulier un groupe alkyle linéaire (en C₁-C₆) ou un groupe alkyle ramifié (en C₃-C₆), de préférence un groupe alkyle (en C₁-C₄) tel qu'un groupe méthyle.

[Revendication 7]

Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle :

R₁ de formule (I) et (I') représente un radical choisi parmi

a) un atome d'hydrogène, et

b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₆ ou en C₃-C₆ ramifié facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

i) -O-R₃, et

ii) -S-R₃,

de préférence facultativement substitué par un ou plusieurs groupes i) ;

R₂ de formule (I) et (I') représente un radical choisi parmi

a) un atome d'hydrogène, et

b) un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀ ou cyclique en C₃-C₈ tel qu'en C₅-C₆, facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

i) -O-R₃,

ii) -S-R₃,

iii) -C(O)-O-R₃, et

iv) un groupe phényle facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₄ tels que le méthoxy,

de préférence substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi i) et iii), de préférence iii) tel que le carboxy ; et

R₃ de formule (I) et (I') représente un radical choisi parmi

a) un atome d'hydrogène, et

b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₆ ou ramifié en C₃-C₆, préférentiellement, les composés de formule (I) et le tautomère (I'), les

sels de ceux-ci, les solvates, tels que les hydrates, de ceux-ci, les isomères optiques de ceux-ci, les racémates de ceux-ci, et les mélanges de ceux-ci, ont les significations suivantes :

R_1 de formule (I) et (I') représente un radical choisi parmi :

- a) un atome d'hydrogène, et
- b) un groupe alkyle saturé linéaire en C_1-C_4 ou ramifié en C_3-C_4 facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi i) $-OR_3$, de manière davantage préférée non substitué ;

R_2 de formule (I) et (I') représente un radical choisi parmi

- a) un atome d'hydrogène, et
- b) un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C_1-C_{10} ou ramifié en C_3-C_{10} ou cyclique en C_3-C_8 tel qu'en C_5-C_6 , facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

i) $-OR_3$,

iii) $-C(O)-O-R_3$, et

- iv) un groupe aryle en C_5-C_{12} facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C_1-C_4 ; et

R_3 de formule (I) et (I') représente un radical choisi parmi :

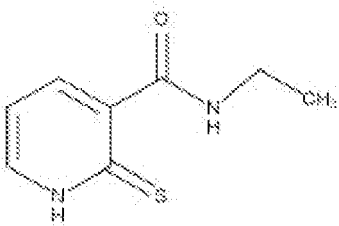
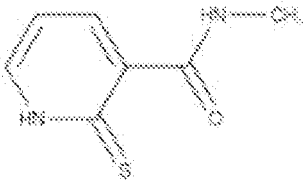
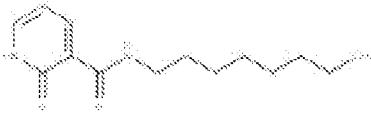
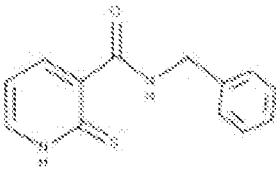
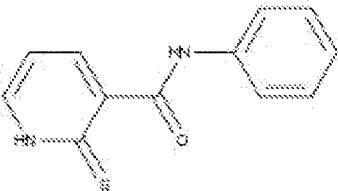
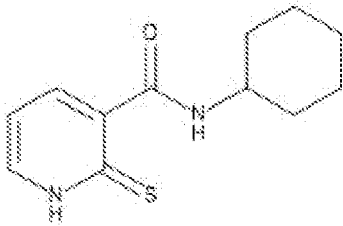
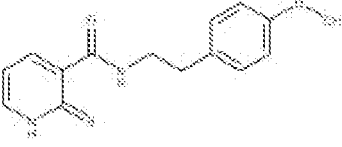
- a) un atome d'hydrogène ;
- b) un groupe alkyle saturé linéaire en C_1-C_4 ou ramifié en C_3-C_4 tel que méthyle ou éthyle.

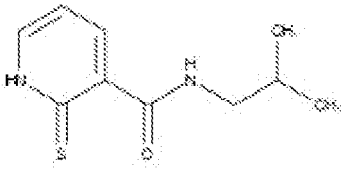
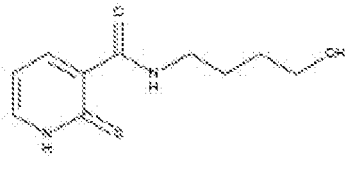
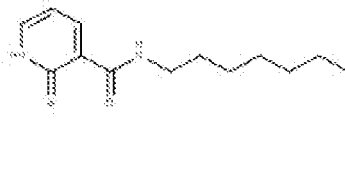
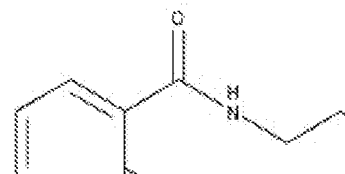
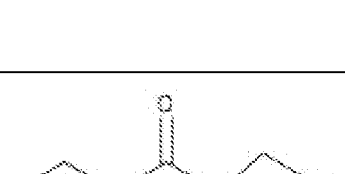
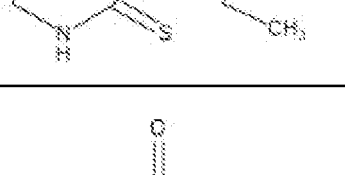
[Revendication 8]

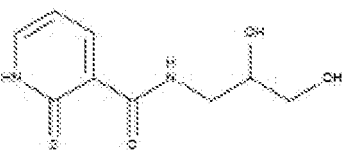
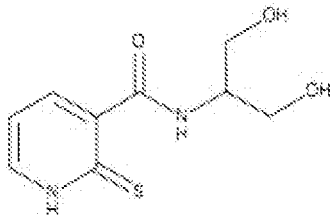
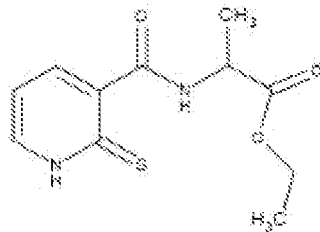
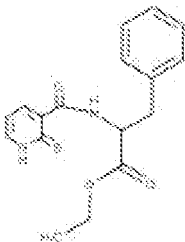
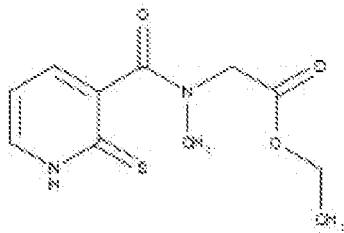
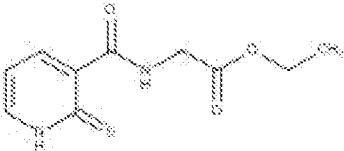
Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle :

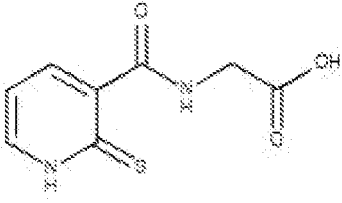
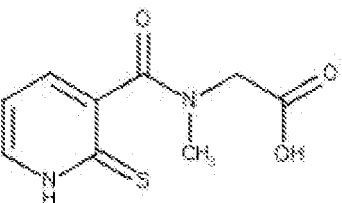
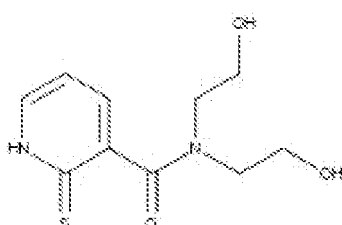
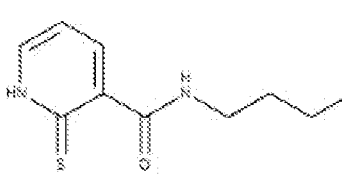
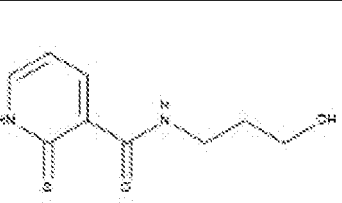
le composé (1) est choisi parmi les composés 1 à 24 ci-dessous, les tautomères de ceux-ci, les sels de ceux-ci, les solvates, tels que les hydrates, de ceux-ci, les isomères optiques de ceux-ci, les racémates de ceux-ci, et les mélanges de ceux-ci, en particulier les composés 1, 2, 4, 6, 7, 9, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 ou 21, plus particulièrement 1, 9, 16, 18, 19, 20 ou 21, de préférence 18, 19, 20 ou 21, et de manière davantage préférée 20 :

N°	Structure	Nom chimique
----	-----------	--------------

1		N-éthyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
2		N-méthyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
3		N-octyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
4		N-benzyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
5		N-phényl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
6		N-cyclohexyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
7		N-[2-(4-méthoxyphényl)éthyl]-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide

8		N-(2-méthylpropyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
9		N-pentyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
10		N-nonyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
11		N-(2-hydroxyéthyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
12		N,N-diéthyl-2-mercaptonicotinamide
13		N-éthyl-N-(2-hydroxyéthyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide

14		N-(2,3-dihydroxypropyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
15		N-(1,3-dihydroxypropan-2-yl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
16		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]alaninate d'ethyle
17		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]phénylalaninate d'ethyle
18		N-méthyl-N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycinate d'ethyle
19		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycinate d'ethyle

20		N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycine
21		N-méthyl-N-[(2-thioxo-1,2-dihydropyridin-3-yl)carbonyl]glycine
22		N,N-bis(2-hydroxyéthyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
23		N-(3-méthoxypropyl)-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide
24		N-butyl-2-thioxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide

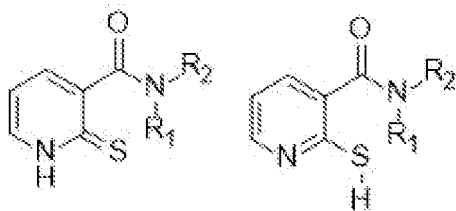
[Revendication 9]

Procédé cosmétique, de préférence un procédé de blanchissement, pour une matière kératineuse, de préférence la peau, comprenant l'étape de : application sur la matière kératineuse de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

[Revendication 10]

Utilisation de (2) au moins un antioxydant lipophile dans une composition comprenant (1) au moins un composé choisi parmi les composés de formule (I) ci-dessous, les tautomères de formule (I') ci-dessous, les sels de ceux-ci, les solvates, tels que les hydrates, de ceux-

ci, les isomères optiques de ceux-ci, les racémates de ceux-ci, et les mélanges de ceux-ci :



(I) (I')

dans laquelle

R₁ désigne un radical choisi parmi

- a) un atome d'hydrogène, et
- b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou en C₃-C₁₀ ramifié facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

i) -O-R₃, et

ii) -S-R₃,

et

R₂ désigne un radical choisi parmi

- a) un atome d'hydrogène,
- b) un groupe hydrocarboné saturé linéaire en C₁-C₁₂ ou ramifié en C₃-C₁₂ ou cyclique en C₃-C₈ facultativement substitué par un ou plusieurs groupes, qui peuvent être identiques ou différents, choisis parmi

i) -O-R₃,

ii) -S-R₃,

iii) -C(O)-O-R₃, et

- iv) un groupe aryle en C₅-C₁₂ facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₈, et

- c) un groupe aryle en C₅-C₁₂, facultativement substitué par un ou plusieurs hydroxyles et/ou par un ou plusieurs radicaux alcoxy en C₁-C₈ dans laquelle

R₃ désigne un radical choisi parmi

- a) un atome d'hydrogène, et
- b) un groupe alkyle saturé linéaire en C₁-C₁₀ ou ramifié en C₃-C₁₀ afin de stabiliser le(s) composé(s) (1).

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 908402
FR 2207528

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2022/138471 A1 (OREAL [FR]; TACHON ROMAIN [JP] ET AL.) 30 juin 2022 (2022-06-30) * revendications 1, 5, 8, 13, 15 * * exemples 1-3; tableau 1 * -----	1-10	A61K8/49 A61K8/34 A61K8/67 A61K8/37 A61Q19/02
X	WO 2022/138472 A1 (OREAL [FR]; TACHON ROMAIN [JP] ET AL.) 30 juin 2022 (2022-06-30) * revendications 1, 5; tableaux 1, 2, 4 * -----	1-10	
X,D	WO 2017/102349 A1 (OREAL [FR]) 22 juin 2017 (2017-06-22) * revendications 12, 13 * * page 10, lignes 10, 32-35 * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 mars 2023		Briand, Benoit	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2207528 FA 908402**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-03-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2022138471 A1	30-06-2022	AUCUN	
WO 2022138472 A1	30-06-2022	AUCUN	
WO 2017102349 A1	22-06-2017	CN 108473432 A	31-08-2018
		CN 114533579 A	27-05-2022
		EP 3390363 A1	24-10-2018
		ES 2759554 T3	11-05-2020
		FR 3045604 A1	23-06-2017
		JP 6629451 B2	15-01-2020
		JP 2019500367 A	10-01-2019
		KR 20180096708 A	29-08-2018
		US 2019380937 A1	19-12-2019
		WO 2017102349 A1	22-06-2017