

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 octobre 2005 (20.10.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/097776 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07D 403/04, 403/06

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000475

(22) Date de dépôt international :
28 février 2005 (28.02.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0450475 9 mars 2004 (09.03.2004) FR
0450474 9 mars 2004 (09.03.2004) FR
60/560,617 9 avril 2004 (09.04.2004) US
60/560,705 9 avril 2004 (09.04.2004) US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **LUUKAS, Timo** [FI/FR]; 65, avenue Georges Clémenceau, F-91300 Massy (FR).

(74) Mandataire : **DODIN, Catherine**; L'Oreal - D.I.P.I., 25-29 Quai Aulagnier, F-92600 Asnières (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

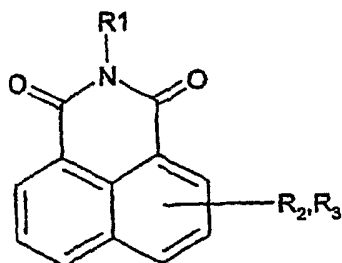
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION COMPRISING AN OPTICALLY-ACTIVE MONOMERIC COMPOUND, METHOD IMPLEMENTING SAID COMPOSITION, MONOMERIC COMPOUND, POLYMER COMPRISING SAME, AND USE THEREOF

(54) Titre : COMPOSITION COMPRENANT UN COMPOSE MONOMERIQUE A EFFET OPTIQUE, PROCÉDE EMPLOYANT LADITE COMPOSITION, COMPOSE MONOMERIQUE, POLYMER LE COMPRENANT ET UTILISATION



(I)

brightening.

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic or pharmaceutical composition containing, in a physiologically-acceptable medium, at least one polymer comprising at least one novel monomeric compound having optical properties. The invention also relates to a cosmetic method of making up or caring for keratin materials, such as the skin belonging to the body or face, lips, nails, eyelashes, eyebrows and/or hair, consisting in applying one such cosmetic composition to said materials. The invention further relates to novel monomeric compounds having formula (I) and optical properties, the polymers comprising same and the uses thereof in a composition in order to provide said composition with optical effects, e.g. fluorescence or optical

(57) Abrégé : La présente demande concerne une composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère comprenant au moins un composé monomérique nouveau, ayant des propriétés d'effet optique. Un autre objet de l'invention est un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cils, des sourcils et/ou des cheveux, comprenant l'application sur lesdites matières d'une telle composition cosmétique. La présente demande concerne également de nouveaux composés monomériques de Formule (I) possédant des propriétés optiques, les polymères les comprenant et leurs utilisations dans une composition, pour conférer à ladite composition des effets optiques, notamment de fluorescence ou d'azurant optique.

WO 2005/097776 A1

Composition comprenant un composé monomérique à effet optique, procédé employant ladite composition, composé monomérique, polymère le comprenant et utilisation

- 5 La présente invention a trait à de nouvelles compositions cosmétiques ou pharmaceutiques, notamment à application topique, et notamment de nouvelles compositions de maquillage, comprenant des polymères organiques présentant des propriétés optiques, notamment de fluorescence, particulières. La présente invention a trait également à de nouveaux composés monomériques présentant des propriétés optiques, notamment de fluorescence, ainsi qu'aux polymères susceptibles d'être préparés à partir de ces composés.

15 Les compositions cosmétiques, et notamment les compositions de maquillage telles que les poudres libres ou compactes, les fonds de teint, les fards à joues ou à paupières, les rouges à lèvres ou les vernis à ongles, sont généralement constituées d'un véhicule approprié et d'un ou plusieurs agents de coloration destinés à conférer une certaine couleur auxdites compositions avant et/ou après leur application sur la peau, les muqueuses, les semi-muqueuses et/ou les phanères telles que les ongles, les cils ou les cheveux.

Pour créer des couleurs, on utilise aujourd'hui une gamme d'agents de coloration assez limitée comprenant notamment des laques, des pigments minéraux, des pigments organiques et des pigments nacrés.

20 Les pigments et laques utilisés dans le domaine du maquillage sont d'origine et de nature chimique très diverses. Leurs propriétés physico-chimiques, notamment granulométrie, surface spécifique, densité, etc., sont donc très différentes. Ces différences se traduisent par des variations de comportement : leur facilité de mise en œuvre, de dispersion dans le milieu; leur stabilité à la lumière, à la température; leurs propriétés mécaniques. Les pigments minéraux, en particulier les oxydes minéraux sont au contraire très stables à la lumière et au pH mais donnent des couleurs plutôt ternes et pâles. Il est donc nécessaire d'en introduire une grande quantité dans les formulations cosmétiques pour obtenir un trait suffisamment saturé. Ce fort pourcentage de particules minérales peut néanmoins affecter la brillance de la composition. Les pigments nacrés quant à eux permettent d'obtenir des couleurs variées mais peu intenses, qui conduisent à des effets irisés mais le plus souvent assez faibles. Dans le domaine de la coloration capillaire temporaire ou fugace, qui donne lieu à une modification légère de la couleur naturelle de la chevelure qui tient d'un shampoing à l'autre et qui sert à embellir ou corriger une nuance déjà obtenue, on a déjà proposé une coloration avec des pigments usuels pour apporter un reflet temporaire aux cheveux, mais les nuances obtenues par cette coloration restent assez ternes, trop uniformes et peu ludiques.

35 Dans le domaine du maquillage, seules les laques organiques permettaient jusqu'à présent d'obtenir des couleurs vives et intenses. Cependant, la plupart des laques organiques présentent une très mauvaise tenue à la lumière, qui se traduit par une atténuation très nette de leur couleur dans le temps. Elles peuvent également être instables à la température et/ou au pH. De plus, certaines laques génèrent un dégorgement trop important, c'est-à-dire qu'elles présentent l'inconvénient

de tacher le support sur lequel elles sont appliquées. Ainsi, ceci peut avoir pour conséquence de tâcher les lentilles oculaires dans le cas des eye-liners ou des mascaras, ou de laisser une coloration sur la peau ou les ongles après démaquillage dans le cas des rouges à lèvres ou des vernis à ongles. Enfin, l'instabilité des
5 laques est encore aggravée lorsqu'elles sont associées à des pigments photoréactifs comme le dioxyde de titane. Or ces pigments sont très largement utilisés dans le maquillage, notamment pour la protection contre le rayonnement UV. Par conséquent, l'utilisation des laques organiques en cosmétique est assez limitée, ce qui a pour conséquence une limitation des teintes réalisables.

10

Ainsi il subsiste le besoin de disposer de polymères organiques à propriétés optiques, susceptibles d'être utilisés en cosmétique, permettant d'obtenir des effets optiques adéquats des compositions les comprenant et/ou du maquillage obtenu à l'aide de ces compositions, lesdits polymères ayant par ailleurs une bonne stabilité
15 thermique et photochimique, tout en présentant un faible dégorgement.

Après de nombreuses recherches, la demanderesse a mis en évidence que l'utilisation d'une famille bien précise de polymères, comprenant en fait au moins un monomère bien particulier, permettait d'obtenir de manière inattendue, un tel résultat.

20

Ainsi l'invention a pour objet une composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère comprenant au moins un composé monomérique tel que défini ci-après.

25 Un autre objet de l'invention est un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cils, des sourcils et/ou des cheveux, comprenant l'application sur lesdites matières d'une telle composition cosmétique.

30 Les polymères selon l'invention peuvent se présenter sous forme solide ou liquide, et confèrent des effets optiques remarquables aux compositions qui les comprennent ainsi qu'au maquillage déposé; en particulier, ils peuvent apporter des effets éclaircissants ou de couleur.

Ces effets optiques peuvent être avantageusement modulés en fonction de la nature chimique et/ou de la position des différents substituants présents sur le monomère à effet optique employé pour former le polymère. D'une manière générale, lorsque le groupement X est un oxygène, le monomère, et le polymère, résultant, sera plutôt de couleur bleu/blanc; lorsque le groupement X comprend un atome d'azote, le monomère, et le polymère, résultant sera plutôt dans le domaine de
40 l'orange.

Parmi les autres avantages que peuvent procurer les polymères selon l'invention, on peut noter leur bonne stabilité à la température, au pH et à la lumière.

On a également constaté que les polymères selon l'invention ~~présentaient~~ une bonne solubilité dans les corps gras, solubilité qui pouvait varier et être ajustée, selon la nature des monomères. Cette bonne liposolubilité peut également faciliter leur mise en œuvre ultérieure, notamment dans les compositions cosmétiques qui
5 comprennent généralement une phase grasse.

De plus, les bonnes propriétés cosmétiques des compositions selon l'invention sont maintenues, lorsqu'elles comprennent les polymères selon l'invention.

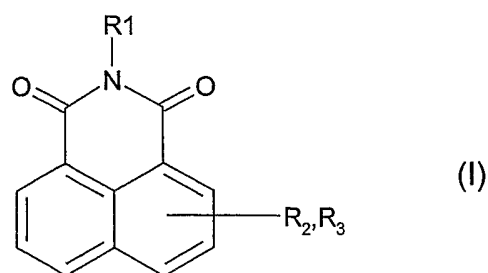
De plus, bien que de structure chimique proche, les polymères selon l'invention
10 peuvent présenter, selon la nature des substituants, une grande variété d'effets optiques, pouvant aller du bleu/violet jusqu'à l'orange/rouge, en passant par le jaune. Ceci permet de disposer d'une gamme de composés, appartenant à la même famille chimique, et donc se formulant de manière similaire, qui proposent des diversités de couleurs ou de propriétés optiques remarquables; ceci facilite
15 notamment le travail des formulateurs en leur permettant de garder une architecture commune à l'ensemble de leurs compositions, quel que soit les polymères à propriété optique employés.

Par ailleurs, les polymères employés selon l'invention présentent de bonnes pro-
20 priétés de fluorescence, et pour certains d'entre eux, des propriétés d'azurant optique. On rappelle que les azurants optiques sont dotés de propriétés de fluorescence; d'une manière générale, les composés fluorescents absorbent dans l'ultra-violet et le visible, et réémettent de l'énergie par fluorescence pour une longueur d'onde comprise entre 380 nm et 830 nm; lorsque cette longueur d'ondes est
25 comprise entre 380 nm et 480 nm, c'est-à-dire dans le bleu du domaine visible, les composés sont alors des azurants optiques.

En outre, les polymères selon l'invention présentent l'avantage de se démaquiller plus facilement que des composés monomoléculaires azurant optique ou fluores-
30 cent de l'art antérieur, tel que le bis(tertbutyl-1,3-benzoxazole)2,5-thiophène, notamment celui connu sous la dénomination UVITEX OB.

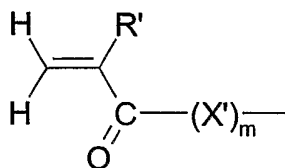
La composition selon l'invention comprend donc, dans un milieu physiologiquement acceptable, notamment un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable, au moins un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation
35 notamment radicalaire d'au moins un monomère de formule (I).

Ledit monomère de formule (I) répond donc à la formule suivante :

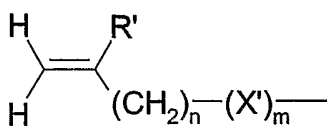


dans laquelle :

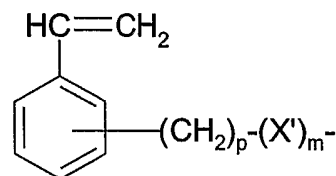
- 5 - R1 représente un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;
- 10 - R2 et R3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -X-G-P (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R2 et/ou R3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :
- 15 - X est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- ou -NR₄- avec R4 représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi
- 20 O, N, P, Si et S;
- G est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes;
- 25 et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;
- P est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,
- X' représente O, NH ou NR" avec R" représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyle et/ou aryle pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10;
- et
- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1 et p est égal à 0, 1 ou 2.

On notera que certains des composés de formule (I) pour lesquels, simultanément, R2 est H, X est NH, P est de formule (IIIa), m = 1, R' est H ou CH₃, X' est O ou NR" et R1 est un radical alkyle en C1-C6, un radical aryle en C6-C10, un radical (C6-C10)aryle-(C1-C6)alkyle ou un radical (C1-C6)alkyl-(C6-C10)aryle, les radicaux alkyles et/ou aryles étant éventuellement substitués par un hydroxyle, un halogène, un (C1-C6)alcoxy ou un (C6-C10)aryloxy, peuvent être connus.

Dans la présente invention, on entend par 'radical cyclique' un radical monocyclique ou polycyclique, qui se présente donc lui-même sous forme d'un ou plusieurs cycles, saturés et/ou insaturés, éventuellement substitués (par exemple cyclohexyle, cyclodécyle, benzyle ou fluorényle), mais également un radical qui comprend un ou plusieurs desdits cycles (par exemple p-tertbutylcyclohexyle ou 4-hydroxybenzyle).

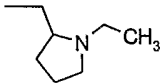
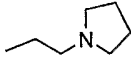
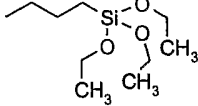
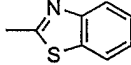
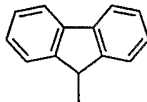
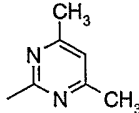
Dans la présente invention, on entend par 'radical saturé et/ou insaturé', les radicaux totalement saturés, les radicaux totalement insaturés, y compris aromatiques, ainsi que les radicaux comportant une ou plusieurs doubles et/ou triples liaisons, le reste des liaisons étant des liaisons simples.

De préférence, R1 peut notamment être un radical hydrocarboné cyclique, linéaire et/ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant 3 à 18, notamment 4 à 14, atomes de carbone, et peut comprendre au moins un hétéroatome, notamment un ou deux atomes d'azote, d'oxygène ou de silicium.

Préférentiellement, R1 peut être un radical hydrocarboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant 6 à 13 atomes de carbone.

Notamment, R1 peut être un radical n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, n-pentyle, cyclopentyle, n-hexyle, cyclohexyle, n-heptyle, n-octyle, cyclooctyle, décyle, cyclodécyle, dodécyle, cyclododécyle, p-tertbutylcyclohexyle, benzyle, phényle, ou un radical choisi parmi l'éthyl-2-N-pyrrolidine, la (2-méthyl-1-

éthylpyrrolidine, le 3-propyltriéthoxysilane, les dialkylpyrimidines et notamment la 2-(4,6-diméthyl)-pyrimidine, le radical benzothiazyle, le radical fluorényle.

2-méthyl-1-éthylpyrrolidine	
éthyl-2-N-pyrrolidine	
3-propyl-triéthoxysilane	
benzothiazyle	
fluorényle	
2-(4,6-diméthyl)pyrimidine	

5

Le radical R2 est de préférence un atome d'hydrogène, et donc R3 un groupement de formule (II).

10 Dans ledit groupement de formule (II), X est de préférence choisi parmi -O-, -S-, -NH- ou -NR4-.

Le radical R4 représente préférentiellement un radical hydrocarboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant 2 à 18, notamment 3 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S.

15 Notamment R4 peut être un radical éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, octyle, décyle, dodécyle, phényle ou benzyle.

20

Le radical divalent G est de préférence un radical hydrocarboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si.

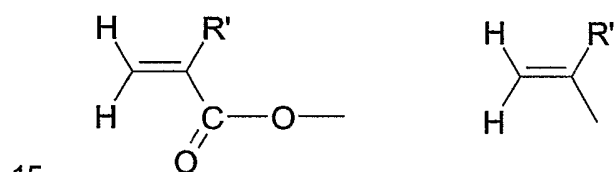
25

Préférentiellement G est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés divalents linéaires ou ramifiés, saturés comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné saturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone.

- 5 Ainsi G peut être choisi parmi les radicaux éthylène, n-propylène, isopropylène (ou méthyl-1 éthylène et méthyl-2 éthylène), n-butylène, isobutylène, pentylène notamment n-pentylène, hexylène notamment n-hexylène, heptylène, cyclohexylène, octylène, décylène, cyclohexyldiméthylène notamment de formule $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-$, dodécylène.

- 10 Dans la formule (IIIb), si $n=0$ alors de préférence, $m=0$.

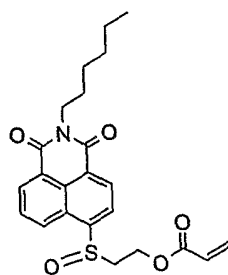
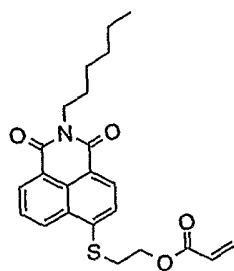
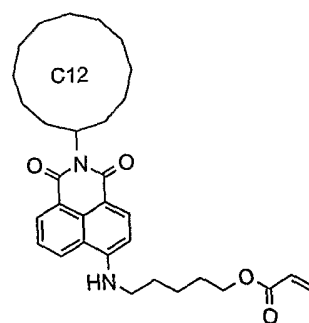
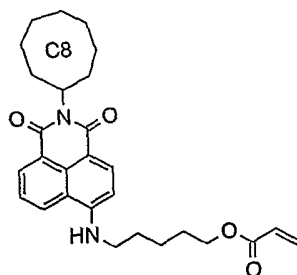
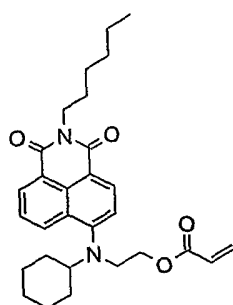
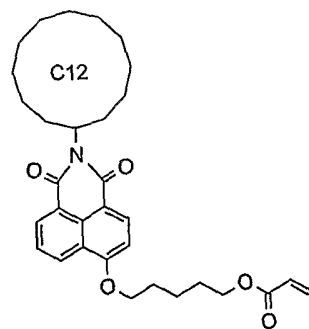
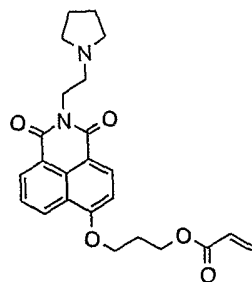
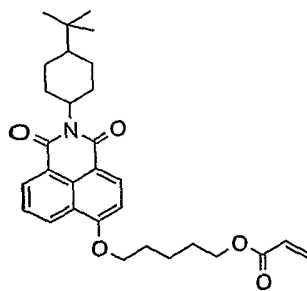
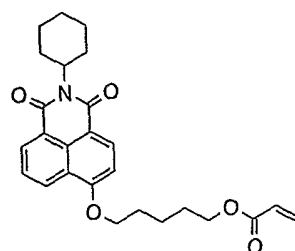
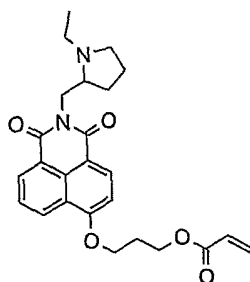
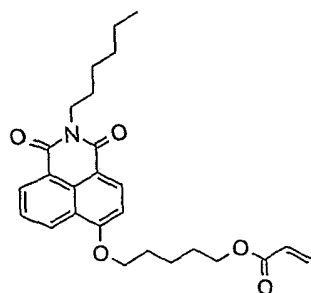
Le groupement polymérisable P est de préférence choisi parmi l'une des formules suivantes :

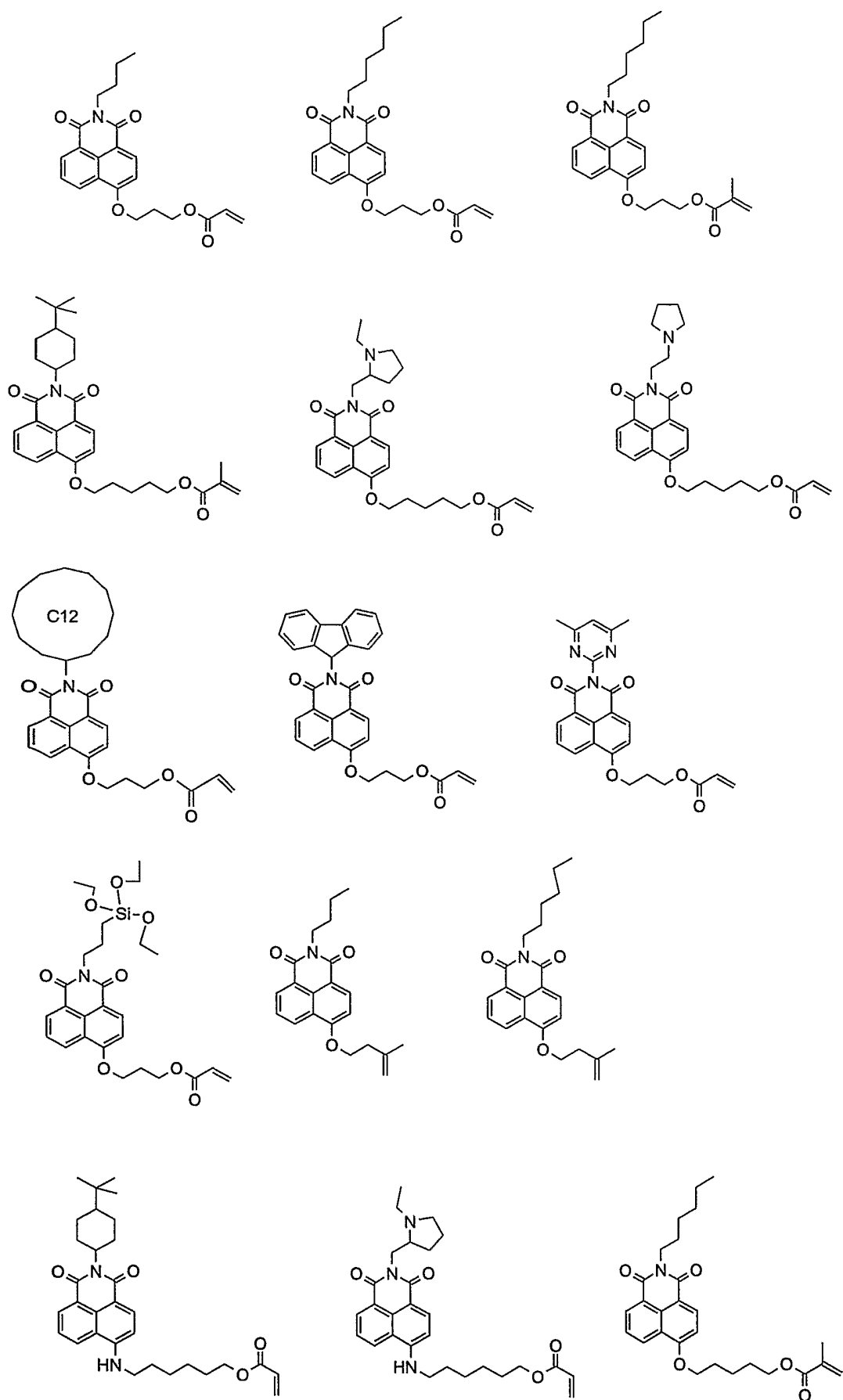


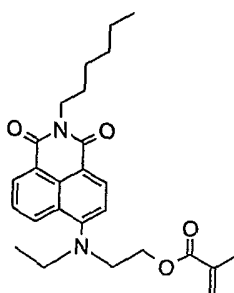
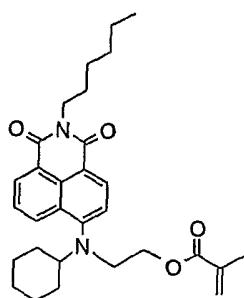
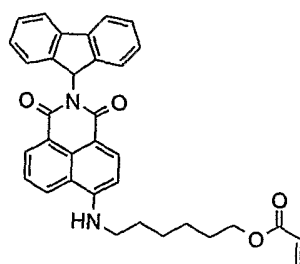
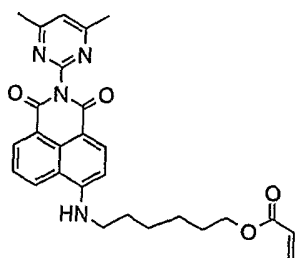
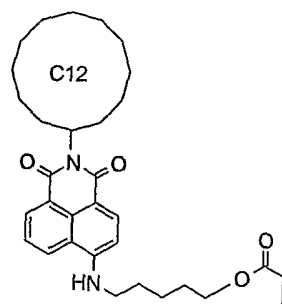
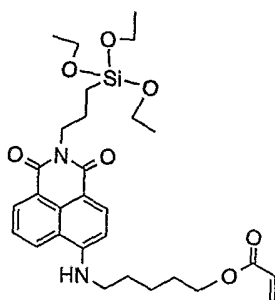
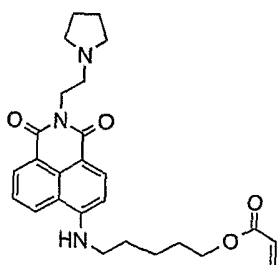
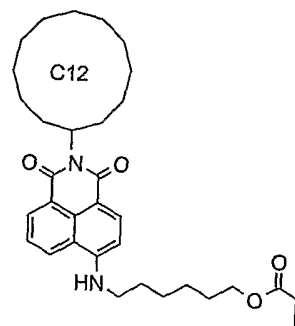
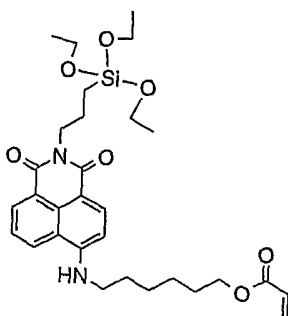
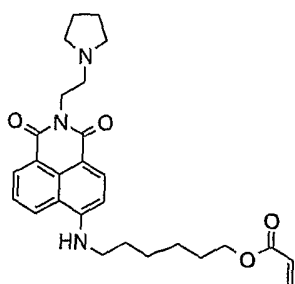
dans lesquelles R' représente H ou méthyle.

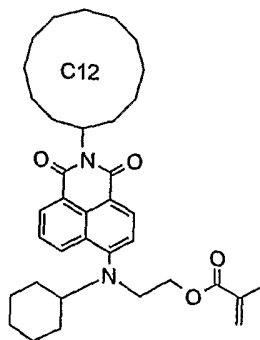
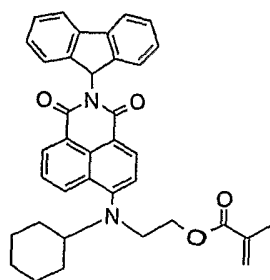
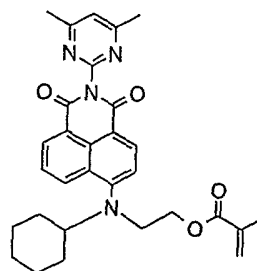
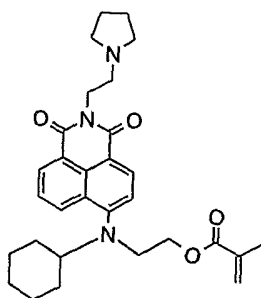
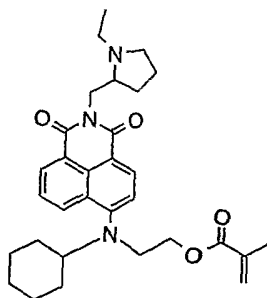
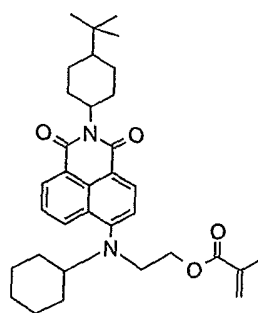
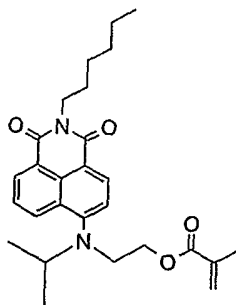
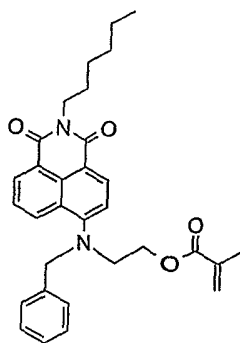
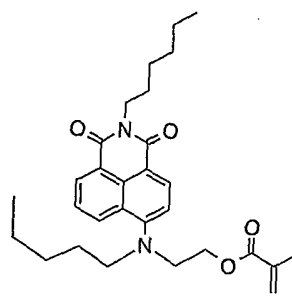
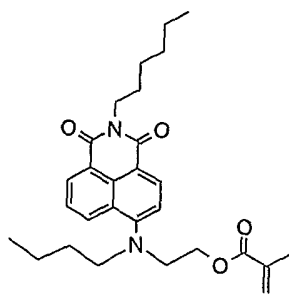
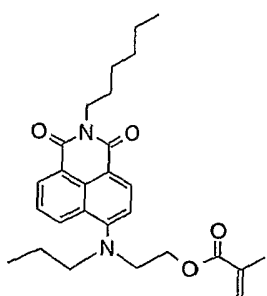
Parmi les composés monomériques particulièrement préférés selon l'invention, on peut citer les composés répondant à l'une des formules suivantes :

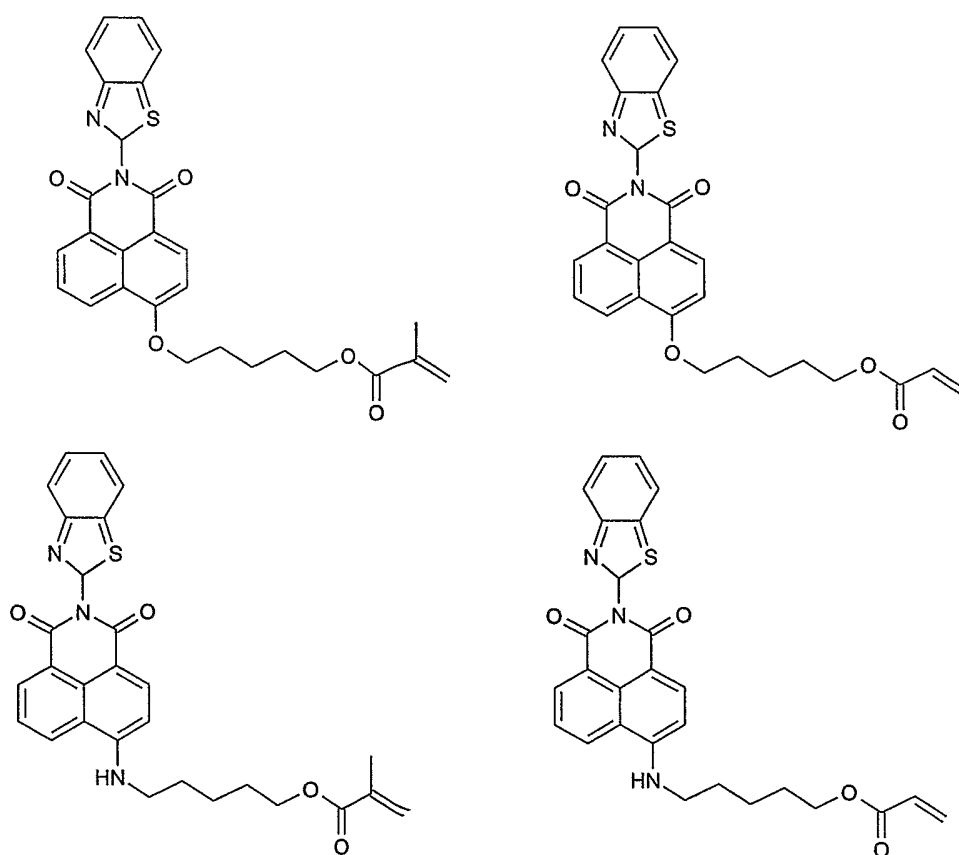
20





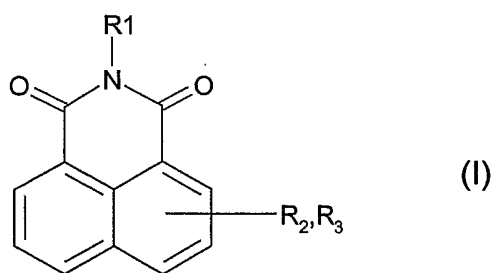






Un autre objet de l'invention est un composé monomérique de formule (I) telle que définie ci-après:

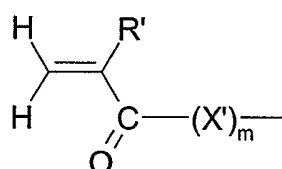
5



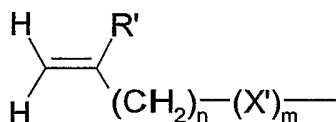
dans laquelle :

- R1 représente un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, de préférence alkyle, comprenant 2 à 22 atomes de carbone, notamment 8 à 16 atomes de carbone; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;
- R2 et R3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -X-G-P (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R2 et/ou R3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

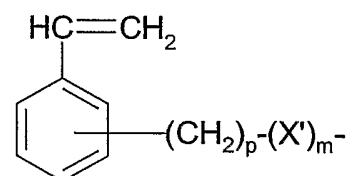
- X est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- ou -NR₄- avec R₄ représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 2 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;
- G est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 2 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;
- P est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,
- X' représente O, NH ou NR'' avec R'' représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10.
- m est égal à 0 ou 1;
- n est égal à 0 ou 1.
- p est égal à 0, 1 ou 2,

à l'exclusion des composés de formule (I) pour lesquels, simultanément, R₂ est H, X est NH, P est de formule (IIIa), m = 1, R' est H ou CH₃, X' est O ou NR'' et R₁ est un radical alkyle en C1-C6, un radical aryle en C6-C10, un radical (C6-C10)aryle-(C1-C6)alkyle ou un radical (C1-C6)alkyl-(C6-C10)aryle, lesdits radicaux alkyle et/ou aryle étant éventuellement substitués par un hydroxyle, un halogène, un (C1-C6)alcoxy ou un (C6-C10)aryloxy.

Un autre objet de l'invention est un polymère comprenant au moins un tel composé monomérique.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'au moins un tel composé monomérique ou d'un tel polymère le comprenant, dans une composition, pour conférer à ladite composition des effets optiques, notamment de fluorescence ou d'azurant optique.

5

Les nouveaux monomères, et les polymères les comprenant, présentent de bonnes propriétés optiques et sont susceptibles d'être préparés plus aisément que ceux de l'art antérieur.

10

Notamment en vue d'une exploitation industrielle, on recherche des composés, monomères et polymères, dont la réactivité est élevée ce qui permet un temps de réaction (polymérisation) court.

On recherche également des monomères et polymères présentant de bonnes propriétés optiques, avec une palette de couleur étendue, et susceptibles d'être employés en cosmétique.

15

On a constaté qu'avec les composés selon la présente invention, la polymérisation est plus aisée, notamment de par la présence d'un groupement espaceur (G).

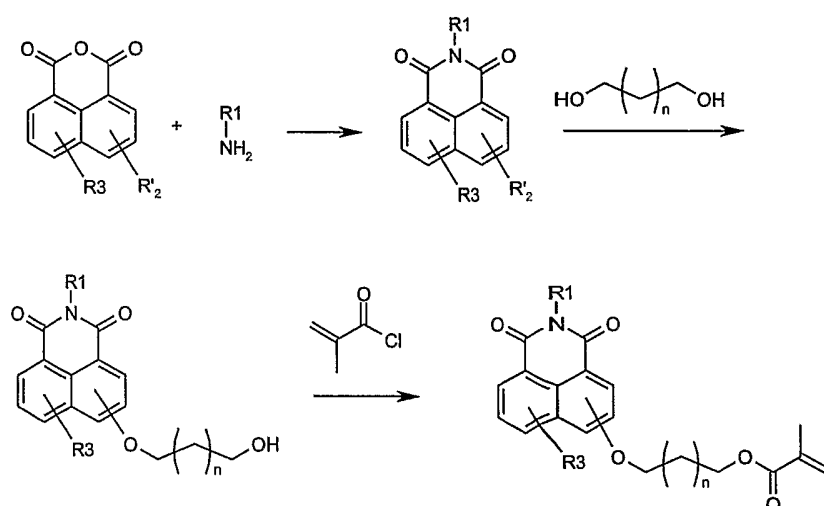
En outre, les polymères et les composés monomériques selon l'invention trouvent une utilisation toute particulière pour conférer à une composition des effets optiques, notamment de fluorescence ou d'azurant optique.

20

Certains de ces composés peuvent notamment être préparés selon l'état de la technique, par exemple selon l'enseignement du document EP728745, en particulier les composés pour lesquels X est N.

25

D'une façon schématique, le procédé général de synthèse, pour les composés pour lesquels X est O, peut être représenté comme suit:



30

On peut ainsi faire réagir l'anhydride naphthalique adéquat avec une amine primaire R₁-NH₂ adéquate.

De préférence, l'anhydride naphthalique est présent en léger excès par rapport à l'amine, notamment à raison de 1 à 1,5 équivalent, de préférence 1,1 équivalent, pour 1 équivalent d'amine.

La réaction peut être effectuée dans un solvant choisi par les solvants dans lequel l'anhydride est soluble, et notamment le toluène, le xylène, l'acide acétique, le NMP ou l'éthanol; la réaction est de préférence effectuée à reflux du solvant, par exemple à une température de 50-250°C, de préférence 75-150°C.

Puis on peut faire réagir l'imide formé avec un diol, un aminoalcool ou un thioalcool.

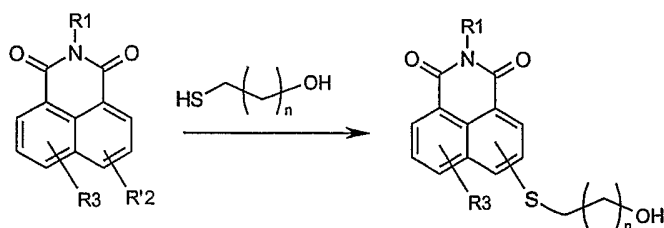
Par exemple, lorsque R'2 est un halogène (chlore ou brome de préférence), il est possible d'effectuer une substitution nucléophile aromatique, en employant par exemple un diol tel que le 1,3-propane-diol ou le 1,5-propane-diol, éventuellement sous forme d'alcoolate de métal alcalin (sodium par exemple).

La réaction peut être effectuée en l'absence de solvant, ou en présence d'un solvant dipolaire aprotique tel que le dichlorométhane, le THF (tétrahydrofurane), notamment à une température de 20-150°C.

On obtient alors le dérivé alcoolique correspondant qui peut alors être réagi avec un halogénure de (méth)acryloyle, notamment un chlorure, de manière à former le (méth)acrylate correspondant.

Cette réaction peut être effectuée en présence d'une base telle que la triéthanolamine, dans un solvant tel que le tétrahydrofurane ou le dichlorométhane, notamment à une température de -30°C à 100°C, de préférence 0 à 60°C.

Les composés monomériques pour lesquels X est S peuvent être préparés d'une manière similaire. On peut notamment faire réagir l'imide formé à la première étape ci-dessus, avec un alcoolate de métal alcalin de thioalcool de manière à former le dérivé alcoolique selon le schéma ci-dessous :



Ce dérivé peut alors être oxydé dans des conditions douces de manière à conduire au sulfoxyde correspondant. En modifiant les conditions de l'oxydation, il est également possible de préparer le sulfone correspondant.

On peut ensuite transformer ces sulfides, sulfoxydes et sulfones afin d'obtenir les méthacrylates ou acrylates recherchés.

Ces composés monomériques peuvent être utilisés comme premier monomère pour préparer des copolymères les comprenant.

5 En particulier, les composés monomériques à effet optique selon l'invention peuvent être employés pour préparer des homopolymères ou des copolymères ne comprenant que des composés monomériques à effet optique, qui peuvent alors par exemple être présents chacun à raison de 0,5 à 99,5% en poids, notamment 5 à 95% en poids, voire 10 à 90% en poids, encore mieux chacun à raison de 30 à 70% en poids, par rapport au poids total du polymère. Ceci peut permettre notamment de préparer des polymères présentant une large palette d'effet optique (couleur notamment, azurant optique ou autre).

15 On peut également préparer des copolymères statistiques, alternés ou greffés, comprenant lesdits composés monomériques à effet optique selon l'invention et des comonomères additionnels tels que définis ci-après.

On peut également préparer des copolymères séquencés, par exemple dibloc ou tribloc, comprenant lesdits composés monomériques à effet optique selon l'invention et des comonomères additionnels tels que définis ci-après. Les composés monomériques selon l'invention peuvent former tout ou partie d'un bloc, ou sé-
20 quence, voire de plusieurs blocs ou séquences. On peut ainsi préparer des copolymères séquencés du type A-B, ABA, BAB, ABC où A est une séquence comprenant le ou les composés monomériques selon l'invention, éventuellement en mélange avec des comonomères additionnels, B et C étant des séquences distinctes, comprenant des comonomères additionnels, seuls ou en mélange, et identiques
25 ou différents des comonomères présents dans la séquence A.

Les copolymères comprenant les composés monomériques selon l'invention peuvent également être du type gradient.

30 Dans ces copolymères, les composés monomériques à effet optique peuvent être présents en une quantité de 0,01 à 70% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 0,1% à 50% en poids, en particulier de 0,5 à 30% en poids, voire de 1 à 20% en poids, encore mieux de 2 à 10% en poids, les comonomères additionnels, seuls ou en mélange, représentant le complément à 100% en poids.

35 Les copolymères selon l'invention peuvent comprendre, en plus du ou des composés monomériques à effet optique, au moins un comonomère additionnel qui est hydrophile, ou un mélange de tels comonomères.

40 Ces comonomères hydrophiles peuvent être présents à raison de 1 à 99,99 % en poids, notamment 2-70% en poids, encore mieux 5-50% en poids, voire 10-30% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

Dans la présente description, on désignera indifféremment par 'monomère hydrophile' les monomères dont les homopolymères sont solubles ou dispersibles dans l'eau, ou dont une forme ionique l'est.

Un homopolymère est dit hydrosoluble s'il forme une solution limpide lorsqu'il est en solution à 5% en poids dans l'eau, à 25°C.

Un homopolymère est dit hydrodispersible si, à 5% en poids dans l'eau, à 25°C, il forme une suspension stable de fines particules, généralement sphériques. La taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est inférieure à 1 µm et, plus généralement, varie entre 5 et 400 nm, de préférence de 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière.

Un monomère sera dit 'hydrophobe' s'il n'est pas hydrophile.

De préférence, le, ou les, comonomère additionnel hydrophile a une Tg supérieure ou égale à 20°C, notamment supérieure ou égale à 50°C, mais peut éventuellement avoir une Tg inférieur ou égale à 20°C.

Les copolymères selon l'invention peuvent comprendre au moins un comonomère additionnel hydrophobe, ou un mélange de tels comonomères.

Ces comonomères additionnels hydrophobes peuvent être présents à raison de 1 à 99,99% en poids, notamment 30-98% en poids, encore mieux 50-95% en poids, voire 70-90% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

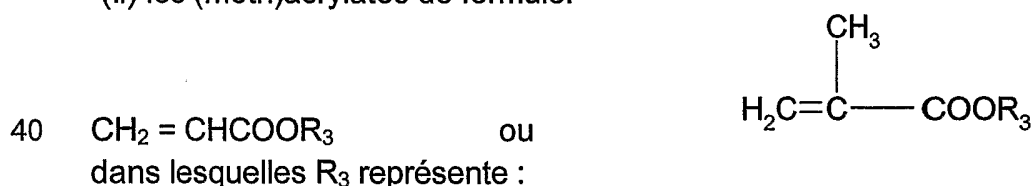
De préférence, le comonomère hydrophobe a une Tg supérieure ou égale à 20°C, notamment supérieure ou égale à 30°C, mais peut éventuellement avoir une Tg inférieur ou égale à 20°C.

Dans la présente invention, la Tg (ou température de transition vitreuse) est mesurée selon la norme ASTM D3418-97, par analyse enthalpique différentielle (DSC "Differential Scanning Calorimetry") sur calorimètre, sur une plage de température comprise entre -100°C et +150°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min dans des creusets en aluminium de 150 µl.

D'une manière générale, comme comonomère additionnel susceptible d'être copolymérisé avec au moins un composé monomérique de formule (I), on peut citer, seul ou en mélange, les monomères suivants :

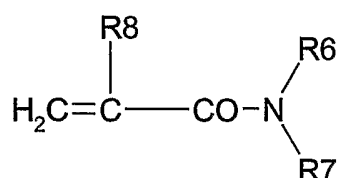
-(i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;

-(ii) les (méth)acrylates de formule:



- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les
- 5 atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;
notamment R₃ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe
- 10 hydroxyalkyle en C₁₋₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C₁₋₄) alkyle (C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,
- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,
- 15 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétra-
- 20 hydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C₁₋₄, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s)
- 25 un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle,
- 30 - R₃ peut également être un groupe -(C₂H₄O)_m-R'', avec m = 5 à 150 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -POE-méthyle ou -POE-béhényle;

-(iii) les (méth)acrylamides de formule :



35

dans laquelle R₈ désigne H ou méthyle; et R₇ et R₆ identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène; ou
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel
- 40 se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis

- parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;
- 5 notamment R₃ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C₁₋₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C₁₋₄) alkyle (C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle,
- 10 éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,
 - un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,
 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
- 15 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle
- 20 pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C₁-C₄, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F),
- 25 et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.
- Des exemples de monomères (méth)acrylamide sont le (méth)acrylamide, le N-éthyl(méth)acrylamide, le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le
- 30 N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthyl(méth)acrylamide, le N,N-dibutylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-dodécylacrylamide, l'undécylacrylamide, et le N(2-hydroxypropyl)méthacrylamide).
- (iv) les composés vinyliques de formules :
- 35 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_9$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}_9$ ou $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{R}_9$
- dans lesquelles R₉ est un groupe hydroxyle, halogène (Cl ou F), NH₂, OR₁₀ où R₁₀ représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ (le monomère est un éther de vinyle ou d'allyle); acétamide (NHCOCH₃); un groupe OCOR₁₁ où R₁₁ représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère
- 40 est un ester de vinyle ou d'allyle) ; ou un groupe choisi parmi :
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement

- substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂ tel que isobornyle, cyclohexane,
 - 5 - un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que phényle,
 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényléthyle ; benzyle,
 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
 - 10 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1
- 15 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes Si(R₄R₅) où R₁ et R₂ identiques ou différents représentent un groupe al-
- 20 kyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.
- Des exemples de monomères vinyliques sont le vinylcyclohexane, et le styrène.
- Des exemples d'esters de vinyle sont l'acétate de vinyle le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'éthylhexanoate de vinyle, le néononanoate de vinyle et le néododécanoate de vinyle.
- 25 Parmi les éthers de vinyle, on peut citer le vinyl méthyl éther, le vinyl éthyl éther et le vinyl isobutyl éther.
- (v) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, tels que le (méth)acrylate d'éthyl-perfluorooctyle ou
- 30 d'éthyl-2-perfluorohexyle;
- (vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane ou l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane.
- 35
- (vii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, ou anhydride, comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamido
 - 40 propane sulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

-(viii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci.

5

Les sels peuvent être formés par neutralisation des groupes anioniques à l'aide d'une base minérale, telle que LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂, NH₄OH ou Zn(OH)₂; ou par une base organique telle qu'une alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire, notamment la triéthylamine ou la butylamine. Cette alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire peut comporter un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et peut donc comporter par exemple une ou plusieurs fonctions alcool; on peut notamment citer l'amino-2-méthyl-2-propanol, la triéthanolamine et la diméthylamino-2-propanol. On peut encore citer la lysine ou la 3-(diméthylamino)-propylamine.

15

On peut également citer les sels d'acides minéraux, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique. On peut aussi citer les sels d'acides organiques, qui peuvent comporter un ou plusieurs groupes acide carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyle. On peut notamment citer l'acide propionique, l'acide acétique, l'acide téréphthalique, l'acide citrique et l'acide tartrique.

25

On peut bien évidemment utiliser plusieurs des comonomères additionnels ci-dessus mentionnés.

Le ou les comonomères additionnels peuvent être présents en une quantité de 30% à 99,99% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 50% à 99,9% en poids, en particulier de 70% à 99,5% en poids, voire de 80 à 99% en poids, encore mieux de 90 à 98% en poids.

On choisit plus particulièrement les comonomères additionnels parmi, seuls ou en mélange, les (méth)acrylates d'alkyle en C1-C18 ou de cycloalkyle en C3-C12, et notamment parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de dodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle.

On peut également citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane), l'acryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane), l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane et le méthacryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

Lesdits polymères peuvent être préparés selon les méthodes connues de l'homme du métier, notamment par polymérisation radicalaire; polymérisation radicalaire contrôlée, par exemple par les xanthanes, les dithiocarbamates ou les dithioesters; par polymérisation à l'aide de précurseurs de type nitroxydes; par polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP); par polymérisation par transfert de groupe.

D'une manière classique, la polymérisation peut être effectuée en présence d'un initiateur de polymérisation, qui peut être un amorceur radicalaire, et notamment qui peut être choisi parmi les composés organiques peroxydés tels que le dilauroyl peroxyde, le dibenzoyl peroxyde, le ter-butyl peroxy-2-éthylhexanoate; ou bien parmi les composés diazotés tels que l'azobisisobutyronitrile ou l'azobisdiméthylvaléronitrile. La réaction peut également être initiée à l'aide de photoinitiateurs ou par une radiation de type UV, par des neutrons ou par plasma.

Les composés monomériques à effet optique, ainsi que les homo- ou copolymères les comprenant présentent de préférence une longueur d'onde d'absorption comprise entre 200 et 500 nm, notamment entre 220 et 450 nm, voire entre 240 et 440 nm.

Ils présentent de préférence une longueur d'onde d'émission comprise entre 350 et 700 nm, notamment entre 390 et 650 nm, voire entre 400 et 600 nm.

La masse moléculaire moyenne en poids (M_w) des copolymères selon l'invention est de préférence comprise entre 5000 et 600 000 g/mol, notamment entre 10 000 et 300 000 g/mol, et encore mieux entre 20 000 et 150 000 g/mol.

On détermine les masses moléculaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) par chromatographie liquide par perméation de gel (GPC), éluant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

Les polymères selon l'invention, qu'ils soient homopolymères ou copolymères, peuvent être présents, seuls ou en mélange, dans les compositions selon l'invention en une quantité de 0,01 à 60% en poids, de préférence 0,1 à 50% en poids, notamment 1 à 25% en poids, voire 3 à 15% en poids, et encore mieux 5 à 12% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Ils peuvent être présents dans la composition sous forme solubilisée, par exemple dans l'eau, dans une huile ou dans un solvant organique, ou bien sous forme de dispersion aqueuse ou organique.

Avantageusement, les polymères selon l'invention sont solubles ou dispersibles dans au moins une des phases de la composition qui les comprend.

Les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques selon l'invention comprennent, outre lesdits polymères, un milieu physiologiquement acceptable, notamment cosmétiquement, dermatologiquement ou pharmaceutiquement, acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques telles que la peau du visage ou du corps, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

La composition peut ainsi comprendre, un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles.

L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1% à 99% en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 10% à 80% en poids.

La composition peut également être anhydre.

La composition peut également comprendre une phase grasse qui peut comprendre des corps gras liquides à température ambiante (25°C en général) et/ou des corps gras solides à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Cette phase grasse peut, en outre, contenir des solvants organiques lipophiles.

Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables dans l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryl; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-

- atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényl-triméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphénylméthyl diméthyl-trisiloxanes, les diphényl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.
- 10 Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90%, et mieux de 0,1 à 85% en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, physiologiquement acceptables.

- 15 Ces solvants peuvent être généralement présents en une teneur allant de 0,1 à 90%, de préférence de 0,5 à 85%, de préférence encore de 10 à 80% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 30 à 50 %.
- On peut notamment citer, outre les solvants organiques hydrophiles cités plus haut, les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ;
- 20 les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ; les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle; les éthers liquides à 25°C tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther;
- 25 les alcanes liquides à 25°C tels que le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, le cyclohexane; les composés cycliques aromatiques liquides à 25°C tels que le toluène et le xylène ; les aldéhydes liquides à 25°C tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et leurs mélanges.
- 30

- Par cire au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 25°C pouvant aller jusqu'à 120°C. En portant la cire à l'état liquide (fusion), il est possible de la rendre miscible aux huiles éventuellement présentes et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER.
- 35
- 40

Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent

un point de fusion supérieur à 30°C et mieux supérieur à 45°C. Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer
5 Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

Les gommes sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides et les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et
10 leurs dérivés ou encore des PDMS.

La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0,1 à 50% en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30% en poids.

15 La composition selon l'invention peut en outre comprendre, dans une phase particulière, des pigments et/ou des nacres et/ou des charges habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques.

La composition peut également comprendre d'autres matières colorantes choisies
20 parmi les colorants hydrosolubles et/ou les colorants liposolubles bien connus de l'homme du métier.

Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

25 Par charges, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires, destinées à donner du corps ou de la rigidité à la composition, et/ou de la douceur, de la matité et de l'uniformité au maquillage.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment
30 produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

Les pigments peuvent être présents dans la composition à raison de 0,01 à 25% en poids de la composition finale, et de préférence à raison de 3 à 10% en poids. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux ou organiques,. On peut citer les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer
35 ou de chrome, le bleu ferrique, l'hydrate de chrome, le noir de carbone, les outre-mers (polysulfures d'aluminosilicates), le pyrophosphate de manganèse et certaines poudres métalliques telles que celles d'argent ou d'aluminium. On peut encore citer les pigments D&C et les laques couramment employées pour conférer aux lèvres et à la peau un effet de maquillage, qui sont des sels de calcium, de baryum, d'aluminium, de strontium ou de zirconium.
40

Les nacres peuvent être présentes dans la composition à raison de 0,01 à 20% en poids, de préférence à un taux de l'ordre de 3 à 10% en poids. Parmi les nacres envisageables, on peut citer la nacre naturelle, le mica recouvert d'oxyde de ti-

tane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

Parmi les colorants, liposolubles ou hydrosolubles, qui peuvent être présents dans la composition, seul ou en mélange, à raison de 0,001 à 15% en poids, de préférence 0,01 à 5% en poids et notamment de 0,1 à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition, on peut citer le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle, le bleu de méthylène, le carmin de cochenille, les colorants halogéno-acides, azoïques, anthraquinoniques, le sulfate de cuivre ou de fer, le brun Soudan, le rouge Soudan et le rocou, ainsi que le jus de betterave et le carotène.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01% à 50% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,02% à 30% en poids. Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®), de poly- β -alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydrocarbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition peut comprendre en outre un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène. Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques. Parmi les polymères filmogènes susceptibles d'être utilisés dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges, en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques comme la nitrocellulose.

La composition selon l'invention peut également comprendre des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, les céramides, ou leurs mélanges. Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une suspension, une dispersion notamment d'huile dans de l'eau grâce à des vésicules; une solution huileuse éventuellement épaissie voire gélifiée; une émulsion huile-dans-eau, eau-dans-huile, ou multiple; un gel ou une mousse; un gel huileux ou émulsionné; une dispersion de vésicules notamment lipidiques; une lotion biphasé ou multiphasé; un spray; une poudre libre, compacte ou coulée; une pâte anhydre. Cette composition peut avoir l'aspect d'une lotion, d'une crème, d'une pommade, d'une pâte souple, d'un onguent, d'un solide coulé ou moulé et notamment en stick ou en coupelle, ou encore de solide compacté.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

La composition cosmétique selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un produit de soin et/ou de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cils, des sourcils et/ou des cheveux, d'un produit solaire ou autobronzant, d'un produit capillaire pour le soin, le traitement, la mise en forme, le maquillage ou la coloration des cheveux.

Elle peut ainsi se présenter sous la forme d'une composition de maquillage, notamment un produit pour le teint tel qu'un fond de teint, un fard à joues ou à paupières; un produit pour les lèvres tel qu'un rouge à lèvres ou un soin des lèvres; un produit anti-cernes; un blush, un mascara, un eye-liner; un produit de maquillage des sourcils, un crayon à lèvres ou à yeux; un produit pour les ongles tel qu'un vernis à ongles ou un soin des ongles; un produit de maquillage du corps; un produit de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux).

Elle peut également se présenter sous forme d'une composition de protection ou de soin de la peau du visage, du cou, des mains ou du corps, notamment une composition anti-rides, une composition hydratante ou traitante; une composition anti-solaire ou de bronzage artificiel.

Elle peut encore se présenter sous forme d'un produit capillaire, notamment pour la coloration, le maintien de la coiffure, la mise en forme des cheveux, le soin, le traitement ou le nettoyage des cheveux, telle que des shampooings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray.

L'invention a aussi pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cils, des sourcils et/ou des cheveux, comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique telle que définie précédemment.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

15 Méthode de mesure de la longueur d'ondes (émission et absorption)

La mesure des longueurs d'ondes est réalisée à l'aide d'un fluorimètre Varian Cary Eclipse.

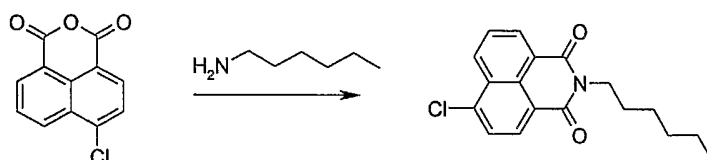
Sauf indication contraire, cette mesure est effectuée de la manière suivante : On dispose 20 mg de produit dans un cylindre de 50 ml. Afin de solubiliser le produit, on complète ledit cylindre jusqu'à 50 ml, à l'aide d'un solvant approprié, par exemple le dichlorométhane (DCM), le chloroforme ou le diméthylsulfoxyde (DMSO). La solution résultante est mélangée et on en prélève 250 microlitres que l'on dispose dans un cylindre de 50 ml, puis que l'on complète à nouveau avec le solvant jusqu'à 50 ml.

On mélange le tout et l'on prélève un échantillon de la solution que l'on dispose dans une cuve fermée, en quartz et d'épaisseur 10 mm, qui est alors placée dans la chambre de mesure.

Exemple 1

30

1/ première étape



Dans un ballon de 2 litres, sous atmosphère inerte (azote), on dispose 26,9 g (0,116 mol) de 4-chloro-1,8-naphthalic anhydride, puis l'on ajoute 450 ml de toluène. On mélange à 500 tr/min. pendant quelques minutes, puis on introduit goutte-à-goutte 14,0 g (0,139 mol) de 1-hexylamine préalablement mis en solution dans 100 ml de toluène. Le mélange est chauffé au reflux puis l'on ajoute encore 50 ml de toluène. Le chauffage au reflux est poursuivi pendant 24 heures. Le mé-

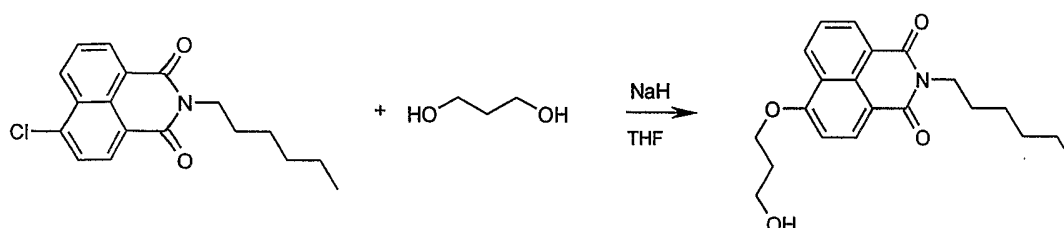
lange réactionnel résultant est alors laissé à refroidir à température ambiante. On concentre le produit sous pression réduite. On récupère la phase organique et on la recristallise dans l'éthanol. On obtient 29,0 g de cristaux jaune pâle (rendement 79,4%)

5

Caractérisation

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.67-8.65 (2H), 8.51-8.49 (1H), 7.87-7.85 (1H), 7.83-7.81 (1H), 4.18-4.14 (2H), 1.74-1.70 (2H), 1.44-1.32 (6H), 0,90-0.87 (3H).

10 2/ deuxième étape

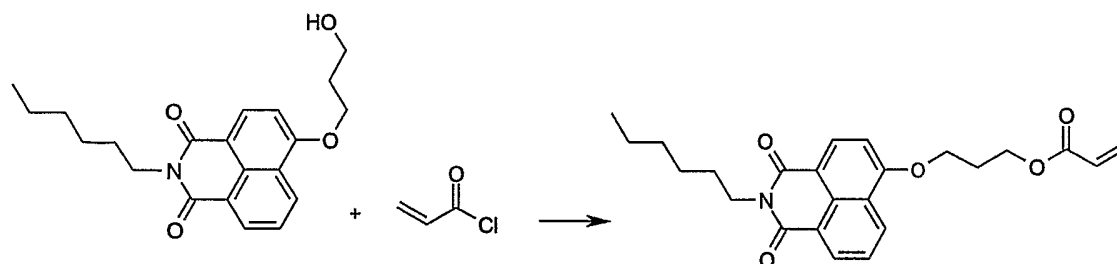


On dispose 1,5 g (64 mmol) d'hydrate de sodium (NaH) dans un ballon sous atmosphère inerte d'argon; on ajoute 300 ml de THF (tetrahydrofurane) et on refroidit le mélange réactionnel à 0°C . On ajoute 2,4 g (32 mmol) de 1,3-propanediol préalablement mélangé avec 100 ml de THF, et l'on mélange vigoureusement. On chauffe le mélange à 60°C pendant 20 minutes puis on le refroidit jusqu'à température ambiante (25°C). On ajoute alors un mélange constitué de 10 g (32 mmol) de naphthalimide dans 150 ml de THF. Le mélange est chauffé au reflux pendant 3 heures, puis on ajoute 10 ml d'éthanol, on chauffe pendant 15 minutes, et l'on évapore le solvant sous pression réduite afin d'obtenir un résidu verdâtre qui est lavé à l'acétate d'éthyle et à l'eau. On obtient alors 8,6 g d'une poudre jaune pâle (rendement 75,5%).

25 Caractérisation

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.61-8.59 (2H), 8.55-8.53 (1H), 7.72-7.68 (1H), 7.08-7.06 (1H), 4.45-4.42 (2H), 4.17-4.13 (2H), 4.00-3.97 (2H), 2.28-2.22 (2H), 1.76-1.70 (2H), 1.44-1.32 (6H), 0.90-0.87 (3H).

30 3/ Troisième étape



On dispose 8,0 g (22,5 mmol) de 4-(oxy-3-propanol)-N-hexyl naphthalimide dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant et placé sous atmosphère inerte d'argon. On ajoute 150 ml de dichlorométhane et la solution est agitée jusqu'à obtention d'une solution homogène. On ajoute alors 4,6 g (45,0 mmol) de triéthanolamine
 5 puis 4,1 g (45,0 mmol) de chlorure d'acryloyle, sous agitation à 0°C. On suit l'évolution de la réaction par CCM (chromatographie couche mince), et lorsqu'il n'y a plus de composés de départ, on ajoute 50 ml d'eau. La solution réactionnelle est alors lavée avec une solution saturée en NaCl puis séchée sur sulfate de sodium.
 10 On évapore les solvants sous pression réduite et l'on obtient 9,2 g d'une poudre jaune pâle (rendement 100%).

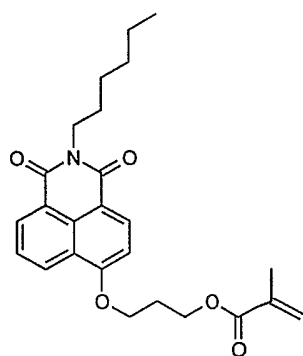
Caractérisation

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) δ: 8.59-8.57 (1H), 8.54-8.52 (1H), 8.51-8.50 (1H), 7.70-7.66 (1H), 7.03-7.01 (1H), 6.44-6.40 (1H), 6.17-6.10 (1H), 5.86-5.83 (1H), 4.49-4.46 (2H), 4.39-4.36 (2H), 4.16-4.12 (2H), 2.38-2.35 (2H), 1.71-1.69 (2H), 1.44-1.31 (6H), 0.89-0.86 (3H).

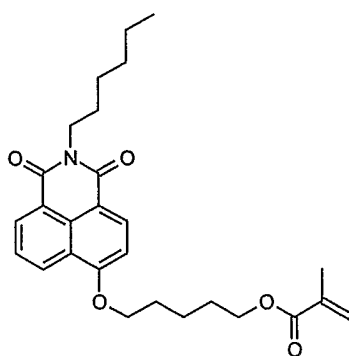
- longueur d'onde d'absorption : on constate 2 pics d'absorption à 248 nm et 365nm.
 20 - longueur d'onde d'émission $\lambda_{\max}$ émission : environ 430nm (bleu-violet)
 (solvant : chloroforme)

Exemple 2

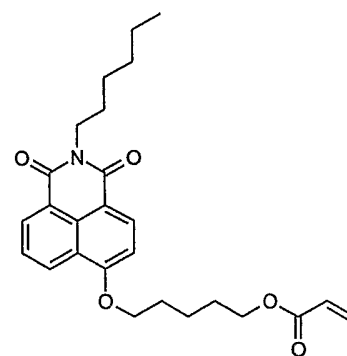
25 De manière similaire à l'exemple 1, on prépare les composés suivants :



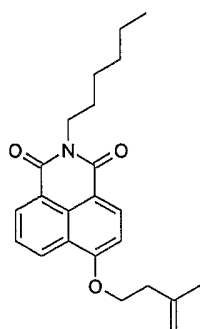
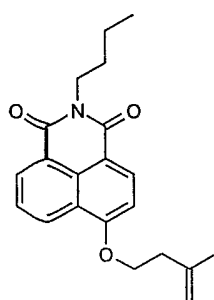
Bleu violet ($\lambda_e \approx 430\text{nm}$)



Bleu violet ($\lambda_e \approx 430\text{nm}$)



Bleu violet ($\lambda_e \approx 430\text{nm}$)

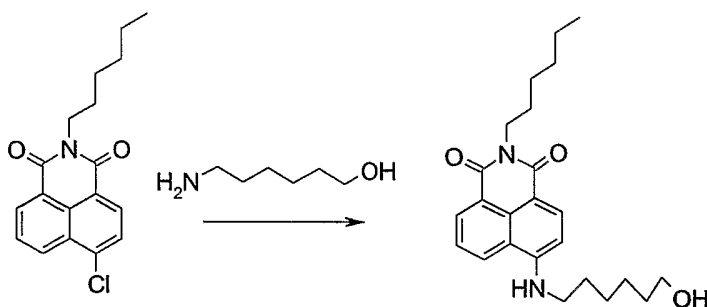
Bleu violet ($\lambda_e \approx 430\text{nm}$)Bleu violet ($\lambda_e \approx 430\text{nm}$)

(solvant pour la mesure de longueur d'ondes : DCM)

Exemple 3

5

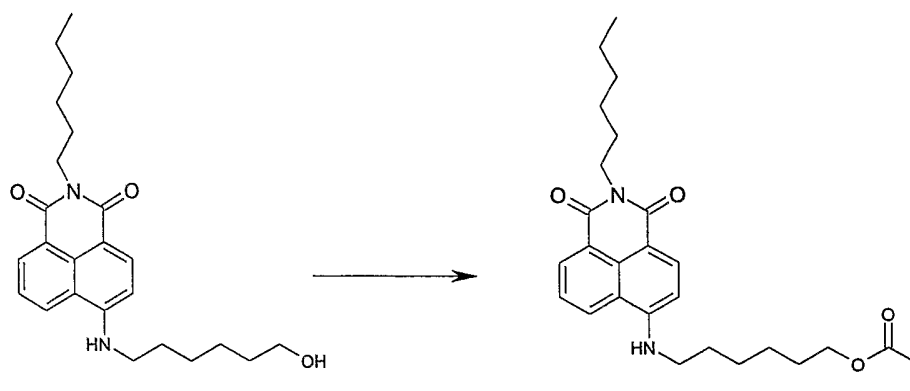
1/ première étape



- 10 Dans un ballon, sous argon, on mélange dans 170 ml d'éthanol, 2,71 g (10,85 mmol) de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et 10,07 g (31,9 mmol) de 4-chloro-N-hexyl-1,8-naphthalimide, puis le milieu réactionnel est porté à reflux. On coule 7,7 g (65,7 mmol) d'aminohexane-6-ol sur le milieu réactionnel goutte-à-goutte puis on maintient l'agitation pendant 16 heures. On refroidit ensuite la solution jusqu'à 25°C et le produit est précipité par ajout de 200 ml d'eau, puis filtré sur fritté. On obtient un produit solide vert-jaune qui est repris dans 100 ml de dichlorométhane. On lave à l'eau puis on évapore la phase aqueuse pour obtenir une huile que l'on filtre sur silice (0,043-0,060 microns, élution au dichlorométhane puis à l'acétone).
- 15
- 20 On obtient au final 1,6 g d'une huile jaune (rendement 12,6%).

Caractérisation

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ ppm: 0,87 (t, 3H, CH_3); 1,50 (m, 8H, CH_2); 1,81 (m, 2H, NCH_2CH_2); 3,40 (t, 2H, CH_2OH); 3,68 (t, 2H, NHCH_2); 4,14 (t, 2H, NCH_2); 5,26 (s, 1H, NH); 6,71 (d, 1H, ArH); 7,60 (t, 1H, ArH); 8,06 (d, 1H, ArH); 8,43 (d, 1H, ArH); 8,57 (d, 1H, ArH).
- 25

2/ deuxième étape

- On dispose 1,5 g (3,9 mmol) de 4-(amino-6-hexanol)-N-hexyl naphthalimide dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant et placé sous atmosphère inerte d'argon. On ajoute 50 ml de dichlorométhane et la solution est agitée jusqu'à obtention d'une solution homogène. On ajoute alors 0,8 g (7,9 mmol) de triéthanolamine puis 0,7 g (7,9 mmol) de chlorure d'acryloyle, sous agitation à 0°C. Puis on laisse la température s'élever jusqu'à 25°C. On suit l'évolution de la réaction par CCM et lorsque l'on constate qu'il n'y a plus de produits de départ, on ajoute 10 ml d'eau. La solution réactionnelle est alors lavée avec une solution saturée en NaCl puis séchée sur sulfate de sodium. On évapore les solvants sous pression réduite et l'on obtient 1,7 g (rendement 99%) d'une poudre orange.

15 Caractérisation

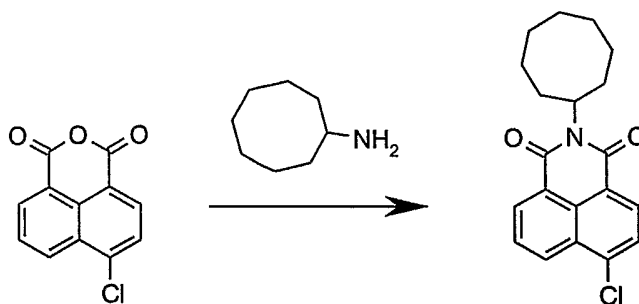
¹H-NMR (400 MHz ; CDCl₃) δ ppm : 0.87 (t, 3H, CH₃); 1.50 (m, 8H, CH₂); 1.81 (m, 2H, NCH₂CH₂); 3.68 (t, 2H, NHCH₂); 4.17 (m, 4H, NCH₂; CH₂O); 5.26 (s, 1H, NH); 5.77 (d, 1H C=CH); 6.10 (m, 1H C=CH); 6.39 (d, 1H, CH=C); 6.70 (d, 1H, ArH); 7.60 (t, 1H, ArH); 8.06 (d, 1H, ArH); 8.43 (d, 1H, ArH); 8.57 (d, 1H, ArH).

20

- longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{émission}}$: environ 501 nm
(solvant : DCM)

Exemple 4

25

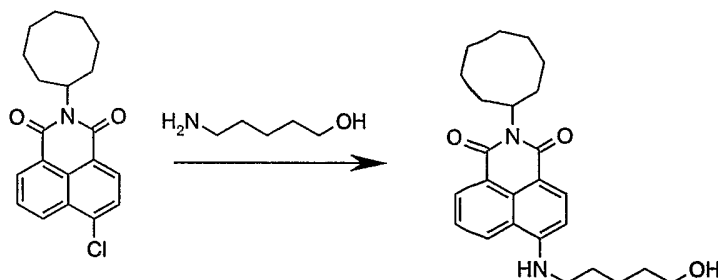
1/ première étape

Dans un ballon 2 litres, sous atmosphère inerte (argon) on dispose 20,0 g (0,086 mol) de 4-chloro-1,8-naphthalic anhydride, puis l'on ajoute 250 ml de toluène. Le mélange est chauffé à 100°C et agité jusqu'à la solution devient homogène. Puis on mélange (500 tr/min) et l'on introduit goutte-à-goutte 12,0 g (0,095 mol) de cyclo-octylamine préalablement mis en solution dans 50 ml de toluène. Le mélange est chauffé au reflux. Le chauffage au reflux est poursuivi pendant 5 heures. Le mélange réactionnel résultant est alors laissé à refroidir à température ambiante. On récupère la phase solide par filtration, on la lave avec l'eau et on la sèche. On obtient 23,9 g de poudre jaune pâle (rendement 81,2%).

Caractérisation

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.63 - 8.61 (1H), 8.57 - 8.55 (1H), 8.47 - 8.45 (1H), 7.85 - 7.79 (2H), 5.32 - 5.27 (1H), 2.52 - 2.44 (2H), 1.86 - 1.57 (12H).

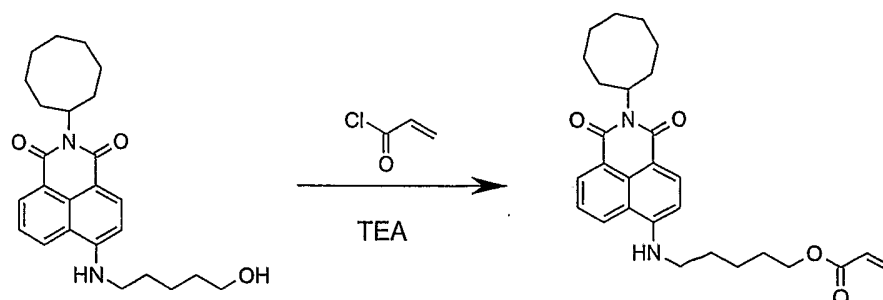
2/ deuxième étape



On dispose 20,0 g (0,059 mol) de N-cyclooctyl-4-chloro-1,8-naphthalimide dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant et placé sous atmosphère inerte d'argon. On ajoute alors 18,1 g (0,176 mol) de pentan-5-ol amine puis on chauffe jusqu'à 140°C de manière à obtenir une solution homogène. On laisse réagir à 140°C pendant 3 heures, puis on laisse refroidir jusqu'à température ambiante. On mélange la solution réactionnelle avec 125 ml de dichlorométhane, puis on la lave à l'eau et au bicarbonate de sodium. On précipite le produit dans le dichlorométhane et le précipité est filtré, lavé à l'eau et séché. On obtient 24,1 g de cristaux jaune.

Caractérisation

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ : 8.55-8.42 (2H), 8.07-8.04 (1H), 7.61-7.57 (1H), 6.72-6.70 (1H), 5.35-5.30 (1H), 3.74-3.71 (2H), 3.43-3.40 (2H), 2.54-2.46 (2H), 1.90-1.54 (19H).

3/ troisième étape

- Dans un ballon de 1 litre, sous atmosphère inerte (argon), on dispose 15,0 g (0,037 mol) de N-cyclooctyl-4-(aminopentan-5-ol)-1,8-naphthalimide, puis l'on ajoute 175 ml de dichlorométhane. Le mélange est agité jusqu'à obtention d'une solution homogène. On introduit alors 11,1 g (0,110 mol) de triéthanolamine. Sous agitation (500 tr/min) et à 38°C, on introduit goutte-à-goutte un mélange de 3,7 g (0,040 mol) de chlorure d'acryloyle dans 10 ml de THF. On laisse réagir 2 heures, puis on évapore le solvant sous pression réduite. On ajoute du dichlorométhane à la phase organique, qui est ensuite lavée à l'eau et au bicarbonate de sodium, puis encore avec l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et filtrée. On évapore la phase organique et l'on récupère 16,1 g de produit (rendement : 94,8%).

15 Caractérisation

- ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) δ ppm : 8,54-8,52 (1H), 8,43-8,41 (1H), 8,11-8,08 (1H), 6,71-6,69 (2H), 6,42-6,38 (1H), 6,15-6,08 (1H), 5,84-5,81 (1H), 5,31-5,29 (1H), 4,23-4,20 (2H), 3,75-3,72 (1H), 3,44-3,39 (2H), 2,53-2,45 (2H), 1,86-1,56 (18H)
- 20 - longueur d'onde d'absorption $\lambda_{\text{absorption}}$: 370 nm
 - longueur d'onde d'émission λ_{max} émission : 505 nm (orange)
 (solvant : DCM)

Exemple 5

- 25 On prépare un copolymère statistique comprenant un monomère selon l'invention.

- Dans un réacteur, sous argon, équipé d'un condensateur et d'une agitation, on introduit 20 g d'isododécane, puis 39,0 g d'acrylate d'isobornyle et 10,0 g d'acrylate d'éthylhexyle. On mélange et l'on ajoute un mélange constitué de 1,0 d'acrylate de N-hexyl-1,8-naphthalimide-4-oxypropane (monomère de l'exemple 1) dans 20,0 g de toluène.

- On ajoute 0,5 g de Trigonox 21S (peroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle) puis on chauffe le mélange réactionnel à 90°C; on maintient l'agitation et le chauffage pendant 6 heures puis on refroidit à température ambiante. Le polymère résultant est purifié par précipitation.

On obtient un polymère statistique comprenant (% en poids) : 78% d'acrylate d'isobornyle, 20% acrylate d'éthylhexyle et 2% de monomère selon l'invention.

- poids moléculaire $M_w = 34\ 000$

5 - longueur d'onde d'absorption $\lambda_{\text{absorption}}$: 250 nm et 366 nm

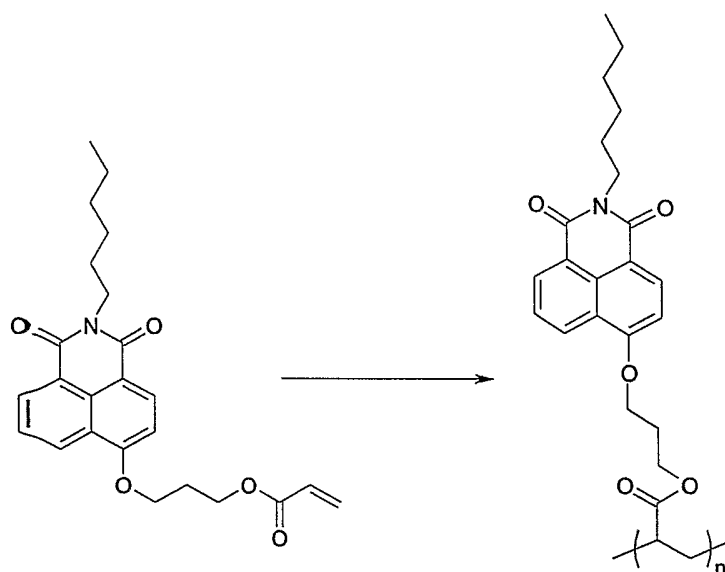
- longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{max émission}}$: 430 nm

(solvant : DCM)

Exemple 6

10

On prépare un homopolymère à partir d'un monomère selon l'invention



15

On dissout 3,0 g (7.3 mmol) de monomère préparé à l'exemple 1 dans 8,5 ml de toluène anhydre, à 60°C en présence de Trigonox 21S (180 μL). On chauffe jusqu'à 90°C puis on maintient l'agitation pendant 18 heures. La viscosité de la solution augmentant, on dilue le milieu par ajout de 20 ml de toluène puis on le précipite goutte à goutte dans 500 ml d'acétone refroidi à -10 °C. Le polymère est ensuite séché à l'étuve (50°C) sous vide.

On obtient 2,3 de polymère soit un rendement de 77%.

20

On observe une longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{max émission}}$: 458 nm (solvant : DCM)

Exemple 7

25

On prépare un copolymère statistique comprenant un monomère selon l'invention. Dans un réacteur, sous argon, équipé d'un condensateur et d'une agitation, on introduit 20 g d'isododécane, puis 38,25 g d'acrylate d'isobornyle et 10,0 g d'acrylate d'éthylhexyle. On mélange et l'on ajoute un mélange constitué de 1,75 g d'acrylate

de N-hexyl-1,8-naphthalimide-4-oxypropane (monomère de l'exemple 1) dans 20,0 g de toluène.

On ajoute 0,5 g de Trigonox 21S (peroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle) puis on chauffe le mélange réactionnel à 90°C; on maintient l'agitation et le chauffage pendant 6 heures puis on refroidit à température ambiante. Le polymère résultant est purifié par précipitation.

On obtient un polymère statistique comprenant (% en poids) : 76,5% d'acrylate d'isobornyle, 20% acrylate d'éthylhexyle et 3,5% de monomère selon l'invention.

- poids moléculaire Mw = 37 300

Exemple 8

On prépare un copolymère statistique comprenant un monomère selon l'invention.

Dans un réacteur, sous argon, équipé d'un condensateur et d'une agitation, on introduit 20 g d'isododécane, puis 39,75 g d'acrylate d'isobornyle et 10,0 g d'acrylate d'éthylhexyle. On mélange et l'on ajoute un mélange constitué de 0,25 d'acrylate de N-hexyl-1,8-naphthalimide-4-oxypropane (monomère de l'exemple 1) dans 20,0 g de toluène.

On ajoute 0,5 g de Trigonox 21S (peroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle) puis on chauffe le mélange réactionnel à 90°C; on maintient l'agitation et le chauffage pendant 6 heures puis on refroidit à température ambiante. Le polymère résultant est purifié par précipitation.

On obtient un polymère statistique comprenant (% en poids) : 79,5% d'acrylate d'isobornyle, 20% acrylate d'éthylhexyle et 0,5% de monomère selon l'invention.

- poids moléculaire Mw = 35 200

Exemple 9

On prépare un copolymère statistique comprenant un monomère selon l'invention.

Dans un réacteur, sous argon, équipé d'un condensateur et d'une agitation, on introduit 20 g d'isododécane, puis 37,0 g d'acrylate d'isobornyle et 10,0 g d'acrylate d'éthylhexyle. On mélange et l'on ajoute un mélange constitué de 3,0 g d'acrylate de N-hexyl-1,8-naphthalimide-4-oxypropane (monomère de l'exemple 1) dans 20,0 g de toluène.

On ajoute 0,5 g de Trigonox 21S (peroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle) puis on chauffe le mélange réactionnel à 90°C; on maintient l'agitation et le chauffage pendant 6 heures puis on refroidit à température ambiante. Le polymère résultant est purifié par précipitation.

On obtient un polymère statistique comprenant (% en poids) : 74% d'acrylate d'isobornyle, 20% acrylate d'éthylhexyle et 6% de monomère selon l'invention.

Exemple 10

On prépare un copolymère statistique comprenant un monomère selon l'invention. Dans un réacteur, sous argon, équipé d'un condensateur et d'une agitation, on introduit 20 g d'isododécane, puis 35,0 g d'acrylate d'isobornyle et 10,0 g d'acrylate d'éthylhexyle. On mélange et l'on ajoute un mélange constitué de 5,0 d'acrylate de N-hexyl-1,8-naphthalimide-4-oxypropane (monomère de l'exemple 1) dans 20,0 g de toluène.

On ajoute 0,5 g de Trigonox 21S (peroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle) puis on chauffe le mélange réactionnel à 90°C; on maintient l'agitation et le chauffage pendant 6 heures puis on refroidit à température ambiante. Le polymère résultant est purifié par précipitation.

On obtient un polymère statistique comprenant (% en poids) : 70% d'acrylate d'isobornyle, 20% acrylate d'éthylhexyle et 10% de monomère selon l'invention.

Exemple 11

On prépare un copolymère statistique comprenant un monomère selon l'invention. Dans un réacteur, sous argon, équipé d'un condensateur et d'une agitation, on introduit un mélange constitué de 15 g d'acrylate de N-hexyl-1,8-naphthalimide-4-oxypropane (monomère de l'exemple 1) dans 55 g de toluène, en présence de 0,5 g de Trigonox 21S (peroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle). On obtient une solution homogène, à laquelle on ajoute 20 g de méthacrylate d'isobutyle et 15 g d'acrylate d'isobutyle, dilués dans 5 g de toluène. On chauffe le mélange réactionnel à 90°C; on maintient l'agitation et le chauffage pendant 6 heures puis on refroidit à température ambiante.

Après remplacement du toluène par de l'isododécane, on obtient une solution à 50% de matière sèche, de polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère statistique comprenant (% en poids) : 40% de méthacrylate d'isobutyle, 30% d'acrylate d'isobutyle et 30% de monomère selon l'invention. Le polymère présente une masse moyenne en poids (Mw) de 63000 et une masse moyenne en nombre (Mn) de 16600, soit un indice de polydispersité Ip de 3,8.

Exemple 12

On prépare un copolymère statistique comprenant un monomère selon l'invention. Dans un réacteur, sous argon, équipé d'un condensateur et d'une agitation, on introduit un mélange constitué de 15 g d'acrylate de N-hexyl-1,8-naphthalimide-4-oxypropane (monomère de l'exemple 1) dans 55 g de toluène, en présence de 0,5 g de Trigonox 21S (peroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle). On obtient une solution homogène, à laquelle on ajoute 10 g de méthacrylate d'isobutyle et 7,5 g d'acrylate d'isobutyle, dilués dans 5 g de toluène. On chauffe le mélange réactionnel à

90°C; on maintient l'agitation et le chauffage pendant 6 heures puis on refroidit à température ambiante. Le polymère résultant est purifié par précipitation.

On obtient un polymère statistique comprenant (% en poids) : 31% de méthacrylate d'isobutyle, 23% d'acrylate d'isobutyle et 46% de monomère selon l'invention.

5

Exemple 13

On prépare un copolymère statistique comprenant un monomère selon l'invention. Dans un réacteur, sous argon, équipé d'un condenseur et d'une agitation, on introduit un mélange constitué de 6 g d'acrylate de N-hexyl-1,8-naphthalimide-4-oxypropane (monomère de l'exemple 1) dans 10 g de toluène. On obtient une solution homogène à laquelle on ajoute 14 g d'acrylate d'éthyle-2-hexyle, 0,4 g de Trigonox 21S (péroxy-2-éthylhexanoate de t-butyle) et 15 g d'isododécane. On chauffe le mélange réactionnel à 90°C; on maintient l'agitation et le chauffage pendant 7 heures puis on refroidit à température ambiante. Le polymère résultant est purifié par précipitation.

On obtient un polymère statistique comprenant (% en poids) : 70% d'acrylate d'éthyle-2-hexyle et 30% de monomère selon l'invention.

Le polymère présente une masse moyenne en poids (Mw) de 29100 et une masse moyenne en nombre (Mn) de 8300, soit un indice de polydispersité Ip de 3,5.

20

Exemple 14

On prépare un fond de teint anhydre comprenant (% en poids) :

25	- cire de polyéthylène	12%
	- huiles siliconées volatiles	25%
	- phényltriméthicone	20%
	- Microsphères de polyméthylméthacrylate	12%
	- Polymère de l'exemple 5	6%
30	- Isododécane	q sp 100%

Préparation :

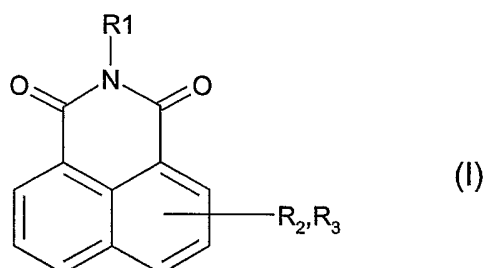
On fait fondre les cires puis, quand tout est limpide, on ajoute la phényl triméthicone sous agitation, et les huiles de silicones; on ajoute ensuite les microsphères, l'isododécane et le polymère. On homogénéise pendant 15 minutes puis on coule la composition résultante que l'on laisse refroidir.

35

On obtient un fond de teint anhydre.

REVENDEICATIONS

1. Composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère comprenant au moins un composé monomérique de formule (I) :



- 10 dans laquelle :

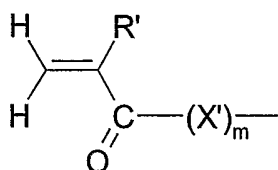
- R1 représente un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

- R2 et R3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -X-G-P (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R2 et/ou R3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

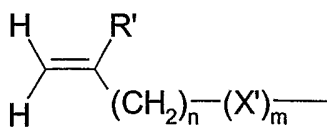
- X est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- ou -NR₄- avec R₄ représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

- G est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

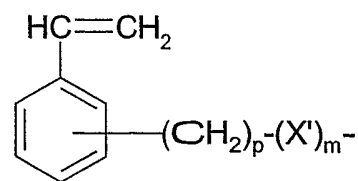
- P est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,

- X' représente O, NH ou NR" avec R" représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10.

- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1 et p est égal à 0, 1 ou 2.

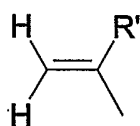
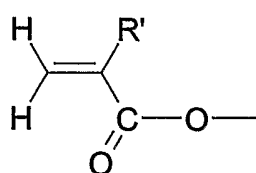
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle, dans le composé monomérique, R1 est un radical hydrocarboné cyclique, linéaire et/ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant 3 à 18, notamment 4 à 14, atomes de carbone, et peut comprendre au moins un hétéroatome, notamment un ou deux atomes d'azote, d'oxygène ou de silicium.

3. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, R1 est un radical hydrocarboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant 6 à 13 atomes de carbone.

4. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, R1 est choisi parmi un radical n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, n-pentyle, cyclopentyle, n-hexyle, cyclohexyle, n-heptyle, n-octyle, cyclooctyle, décyle, cyclodécyle, dodécyle, cyclododécyle, p-tertbutylcyclohexyle, benzyle, phényle, ou un radical choisi parmi l'éthyl-2-N-pyrrolidine, la (2-méthyl)-1-éthylpyrrolidine, le 3-propyltriéthoxysilane, les dialkylpyrimidines et notamment la 2-(4,6-diméthyl)-pyrimidine, le radical benzothiazyle, le radical fluorényle.

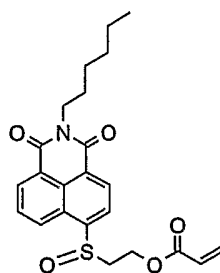
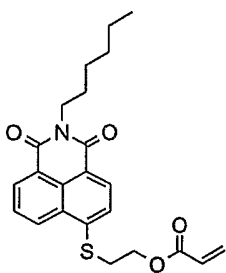
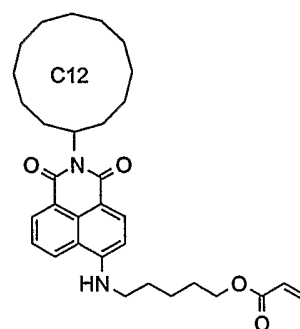
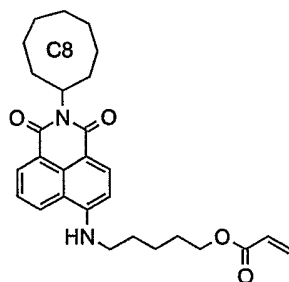
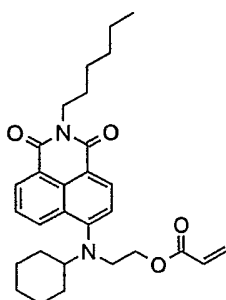
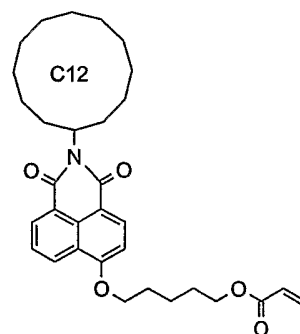
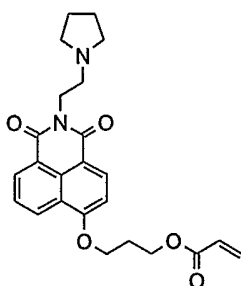
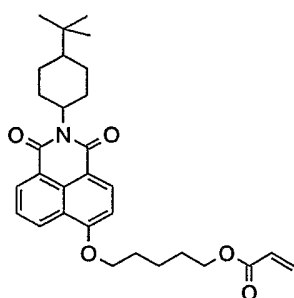
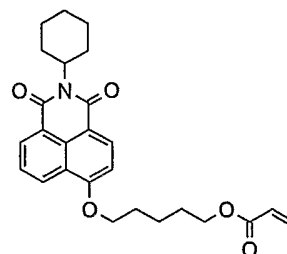
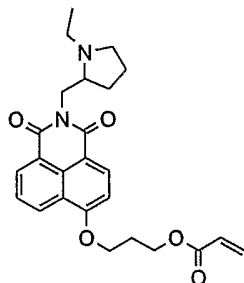
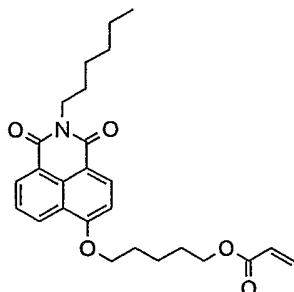
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, le radical R2 est un atome d'hydrogène et R3 un groupement de formule (II).

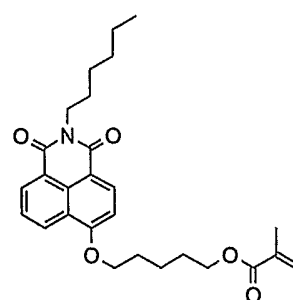
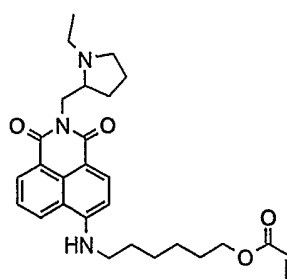
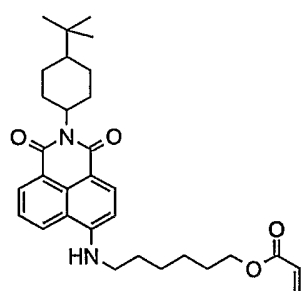
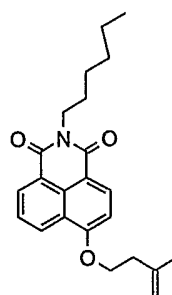
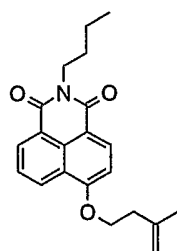
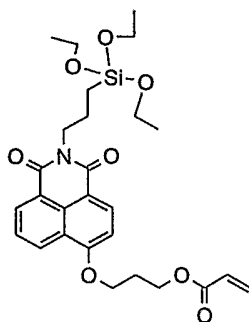
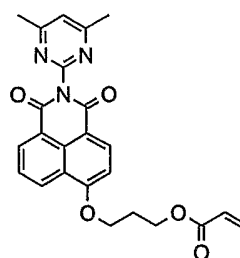
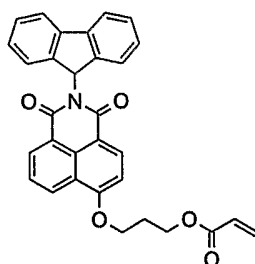
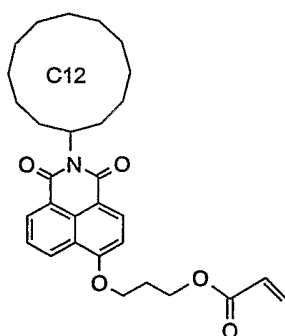
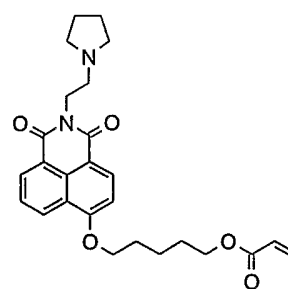
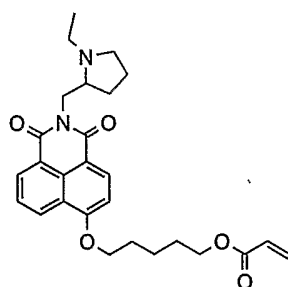
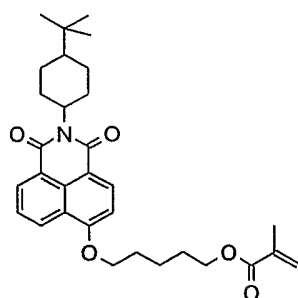
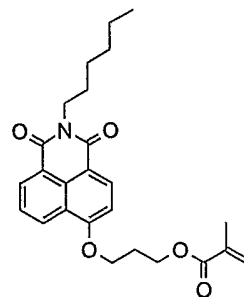
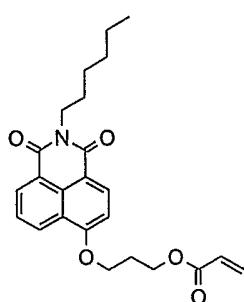
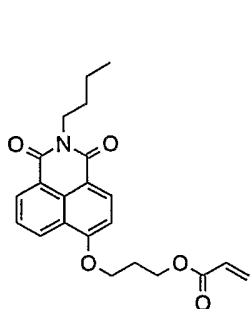
6. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, dans le groupement de formule (II), X est choisi parmi -O-, -S-, -NH- ou -NR₄-.
7. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, le radical R₄ représente un radical hydrocarboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant 2 à 18, notamment 3 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S; notamment un radical éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, octyle, décyle, dodécyle, phényle ou benzyle.
8. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, le radical divalent G est un radical hydrocarboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si.
9. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, G est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés divalents linéaires ou ramifiés, saturés comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné saturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone.
10. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, G est choisi parmi les radicaux éthylène, n-propylène, isopropylène (ou méthyl-1 éthylène et méthyl-2 éthylène), n-butylène, isobutylène, pentylène notamment n-pentylène, hexylène notamment n-hexylène, heptylène, cyclohexylène, octylène, décylène, cyclohexyldiméthylène notamment de formule -CH₂-C₆H₁₀-CH₂-, dodécylène.
11. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle, dans le composé monomérique, le groupement polymérisable P est choisi parmi l'une des formules suivantes :

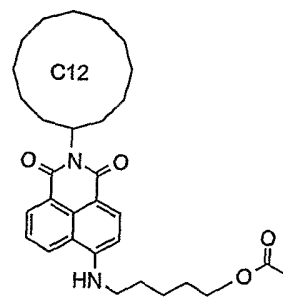
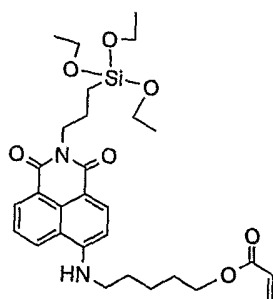
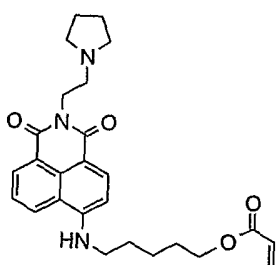
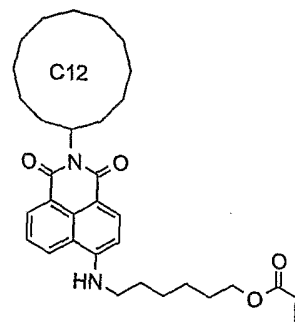
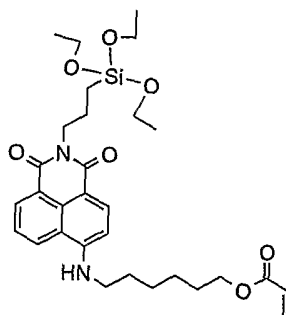
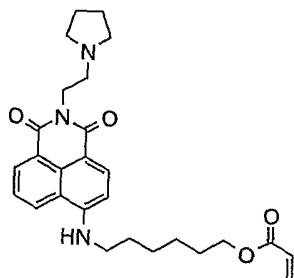


- dans lesquelles R' représente H ou méthyle.

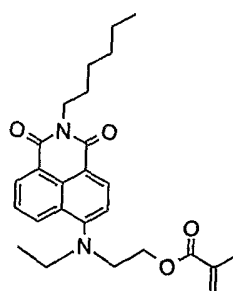
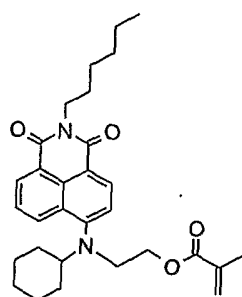
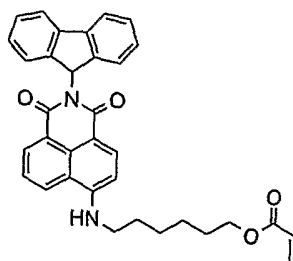
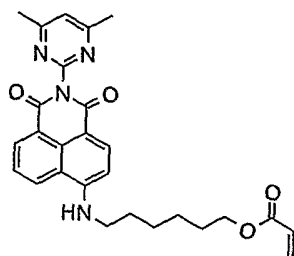
12. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé monomérique répond à l'une des formules suivantes :

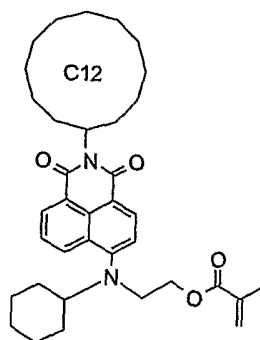
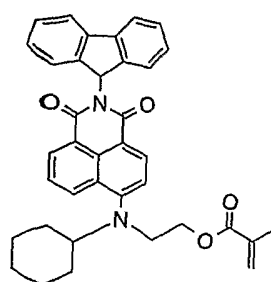
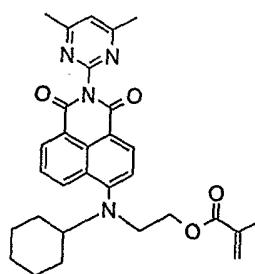
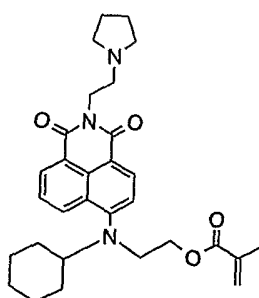
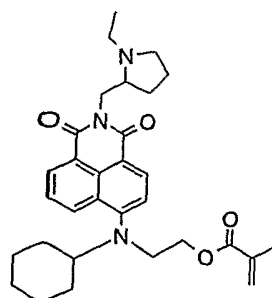
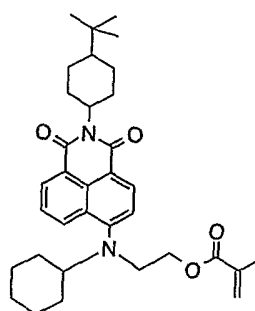
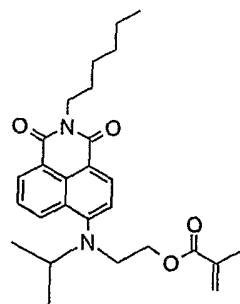
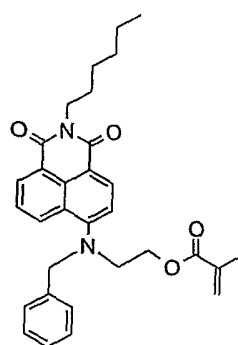
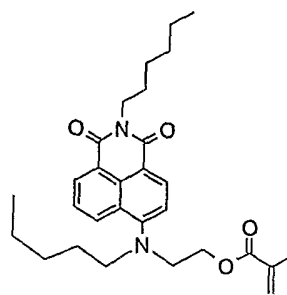
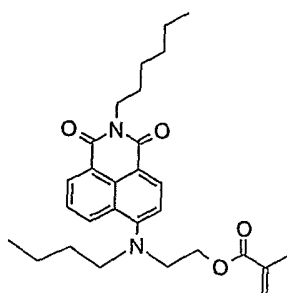
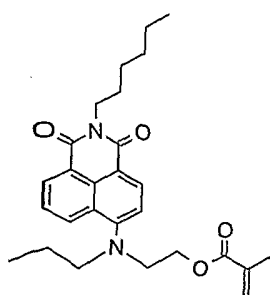


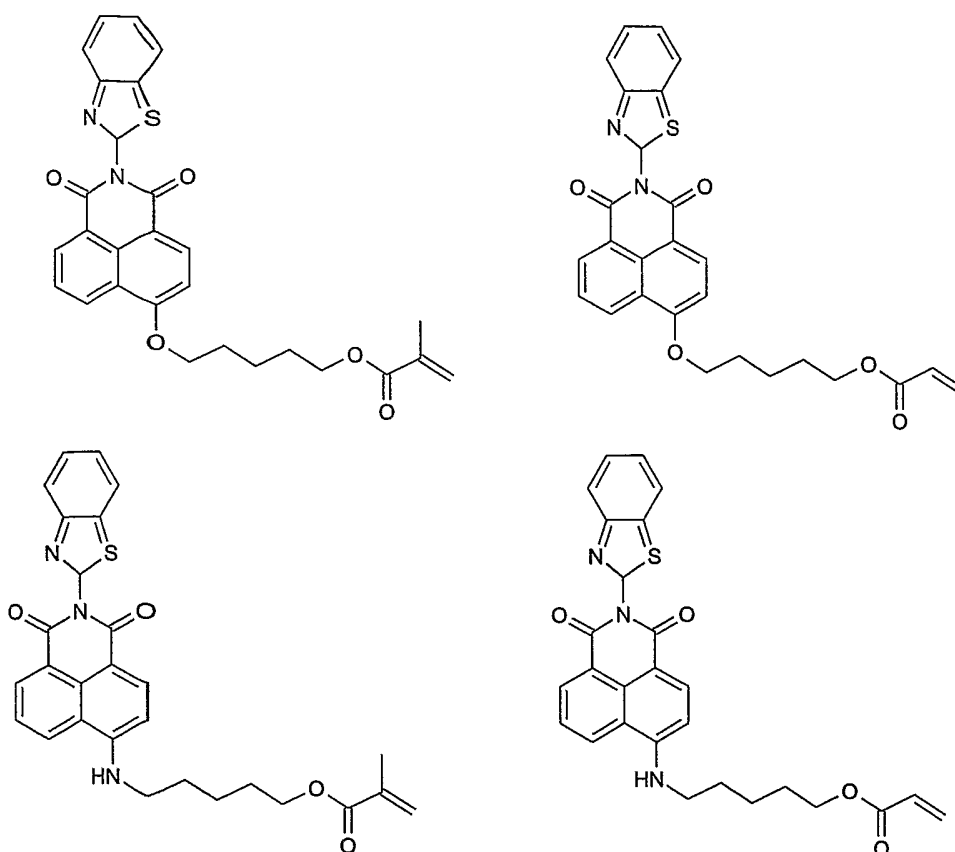




5







13. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère est un homopolymère d'un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 1 à 12.

14. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle le polymère est un copolymère ne comprenant que des composés monomériques tels que définis à l'une des revendications 1 à 12.

15. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle le polymère est un copolymère comprenant au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 1 à 12, et au moins un comonomère additionnel.

16. Composition selon l'une des revendications 14 à 15, dans laquelle le polymère est un copolymère statistique, alterné, greffé, séquencé ou gradient.

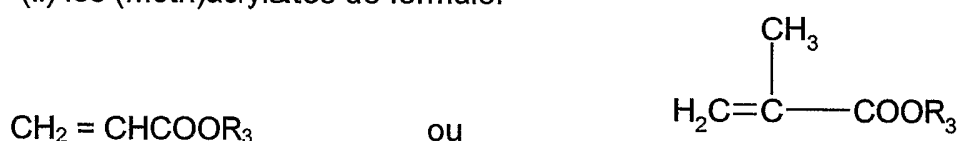
17. Composition selon l'une des revendications 15 à 16, dans laquelle le composé monomérique est présent en une quantité de 0,01 à 70% en poids par rapport au poids dudit polymère, notamment en une quantité de 0,1% à 50% en poids, en particulier de 0,5 à 30% en poids, voire de 1 à 20% en poids, encore mieux de 2 à

10% en poids, les comonomères additionnels, seuls ou en mélange, représentant le complément à 100% en poids.

- 5 18. Composition selon l'une des revendications 15 à 17, dans laquelle le polymère comprend au moins un comonomère additionnel choisi parmi, seul ou en mélange, les monomères suivants :

10 -(i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;

10 -(ii) les (méth)acrylates de formule:



dans lesquelles R₃ représente :

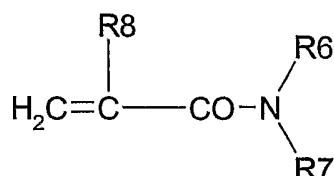
- 15 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;
- 20 notamment R₃ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C₁₋₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C₁₋₄) alkyle (C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle,
- 25 éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,
- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,
- un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
- 30 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle
- 35 pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C₁₋₄, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants
- 40 choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les

groupes Si (R_4R_5), où R_4 et R_5 identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C_1 à C_6 , ou un groupe phényle,

- R_3 peut également être un groupe $-(C_2H_4O)_m-R''$, avec $m = 5$ à 150 et $R'' = H$ ou alkyle de C_1 à C_{30} , par exemple -POE-méthyle ou -POE-béhényle;

5

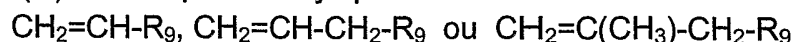
-(iii) les (méth)acrylamides de formule :



10 dans laquelle R_8 désigne H ou méthyle; et R_7 et R_6 identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène; ou
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement
- 15 substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R_4R_5), où R_4 et R_5 identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle ;
- notamment R_3 peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe
- 20 hydroxyalkyle en C_{1-4} tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C_{1-4}) alkyle (C_{1-4}) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} , tel que le groupe isobornyle,
- 25 - un groupe aryle en C_3 à C_{20} tel que le groupe phényle,
- un groupe aralkyle en C_4 à C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_8) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- 30 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en
- 35 C_1 - C_4 , linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R_4R_5), où R_4 et R_5 identiques ou différents représentent un
- 40 groupe alkyle en C_1 à C_6 , ou un groupe phényle.

-(iv) les composés vinyliques de formules :



dans lesquelles R_9 est un groupe hydroxyle, halogène (Cl ou F), NH_2 , OR_{10} où R_{10} représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C_1 à C_{12} (le monomère est un éther de vinyle ou d'allyle); acétamide (NHCOCH_3); un groupe OCOR_{11} où R_{11} représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle) ; ou un groupe choisi parmi :

- 10 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R_4R_5), où R_4 et R_5 identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle ;
- 15 - un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} tel que isobornyle, cyclohexane,
- un groupe aryle en C_3 à C_{20} tel que phényle,
- un groupe aralkyle en C_4 à C_{30} (groupe alkyle en C_1 à C_8) tel que 2-phényléthyle ; benzyle,
- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- 20 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis
- 25 parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les
- 30 groupes Si(R_4R_5) où R_1 et R_2 identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C_1 à C_6 , ou un groupe phényle.

-(v) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, tels que le (méth)acrylate d'éthyl-perfluorooctyle ou d'éthyl-2-perfluorohexyle;

-(vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane ou l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

40

- (vii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, ou anhydride, comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride

maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

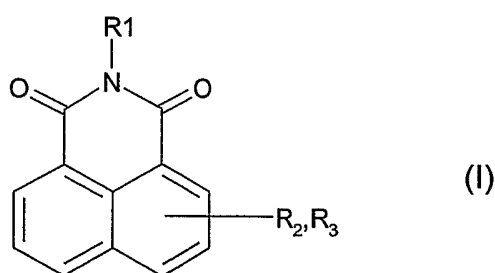
- 5 -(viii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci.
- 10 19. Composition selon l'une des revendications 15 à 18, dans laquelle le ou les comonomères additionnels sont présents en une quantité de 30% à 99,99% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 50% à 99,9% en poids, en particulier de 70% à 99,5% en poids, voire de 80 à 99% en poids, encore mieux de 90 à 98% en poids.
- 15 20. Composition selon l'une des revendications 15 à 19, dans laquelle les comonomères additionnels sont choisis parmi, seuls ou en mélange, les (méth)acrylates d'alkyle en C1-C18 ou de cycloalkyle en C3-C12, et notamment parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de dodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle; ou encore l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane, l'acryloxypropyl-
- 20 tris(triméthylsiloxy)silane, l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane et le méthacryloxypropylpolydiméthylsiloxane.
- 25 21. Composition selon l'une des revendications 15 à 20, dans laquelle le polymère présente une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 5000 et 600 000 g/mol, notamment entre 10 000 et 300 000 g/mol, et encore mieux entre 20 000 et 150 000 g/mol.
- 30 22. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère est présent, seul ou en mélange, en une quantité de 0,01 à 60% en poids, de préférence 0,1 à 50% en poids, notamment 1 à 25% en poids, voire 3 à 15% en poids, et encore mieux 5 à 12% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 35 23. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le milieu physiologiquement acceptable comprend un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange eau/solvant(s) organique(s) hydrophile(s) et/ou comprend une phase grasse.
- 40

24. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse comprend des cires, corps gras pâteux, gommés, solvants organiques lipophiles, huiles, et/ou de leurs mélanges.
- 5 25. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre une phase particulière qui peut comprendre des pigments et/ou des nacrés et/ou des charges.
- 10 26. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles et/ou les colorants liposolubles.
- 15 27. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant au moins un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène.
- 20 28. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant au moins un ingrédient choisi parmi les vitamines, les épaississants, les gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, les céramides, ou leurs mélanges.
- 25 29. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'une suspension, une dispersion notamment d'huile dans de l'eau grâce à des vésicules; une solution huileuse éventuellement épaissie voire gélifiée; une émulsion huile-dans-eau, eau-dans-huile, ou multiple; un gel ou une mousse; un gel huileux ou émulsionné; une dispersion de vésicules notamment lipidiques; une lotion biphasé ou multiphasé; un spray; une poudre libre, compacte ou coulée; une pâte anhydre; une lotion, une crème, une pommade, une pâte souple, un onguent, un solide coulé ou moulé et notamment en stick ou en coupelle, ou encore de solide compacté.
- 30 30. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'un produit de soin et/ou de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cils, des sourcils et/ou des cheveux, d'un produit solaire ou autobronzant, d'un produit capillaire pour le soin, le traitement, la mise en forme, le maquillage ou la coloration des cheveux.
- 35 31. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'une composition de maquillage, notamment un produit pour le teint tel qu'un fond de teint, un fard à joues ou à paupières; un produit pour les lèvres tel qu'un rouge à lèvres ou un soin des lèvres; un produit anti-cernes; un blush, un mascara, un eye-liner; un produit de maquillage des sourcils, un crayon à lèvres
- 40

ou à yeux; un produit pour les ongles tel qu'un vernis à ongles ou un soin des ongles; un produit de maquillage du corps; un produit de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux); d'une composition de protection ou de soin de la peau du visage, du cou, des mains ou du corps, notamment une composition
 5 anti-rides, une composition hydratante ou traitante; une composition anti-solaire ou de bronzage artificiel; d'un produit capillaire, notamment pour la coloration, le maintien de la coiffure, la mise en forme des cheveux, le soin, le traitement ou le nettoyage des cheveux, telle que des shampoings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage
 10 telles que les laques ou spray.

32. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des lèvres, des ongles, des cils, des sourcils et/ou des cheveux, comprenant l'application sur lesdites matières d'une
 15 composition cosmétique telle que définie à l'une des revendications 1 à 31.

33. Composé monomérique de formule (I) :



20

dans laquelle :

- R1 représente un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, de préférence alkyle, comprenant 2 à 22 atomes de carbone, notamment 8
 25 à 16 atomes de carbone; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

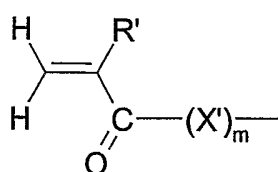
- R2 et R3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupe-
 30 ment de formule -X-G-P (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R2 et/ou R3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

- X est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- ou -NR₄- avec R₄
 35 représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 2 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes;

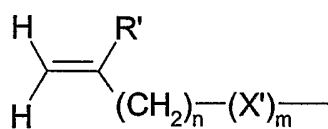
et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

- 5 - G est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 2 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

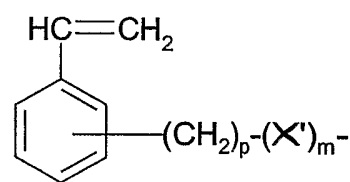
- 10 - P est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

- 15 - R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,
 - X' représente O, NH ou NR" avec R" représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-
 20 6 et aryloxy en C6-10.
 - m est égal à 0 ou 1;
 - n est égal à 0 ou 1.
 - p est égal à 0, 1 ou 2,
- 25 à l'exclusion des composés de formule (I) pour lesquels, simultanément, R2 est H, X est NH, P est de formule (IIIa), m = 1, R' est H ou CH₃, X' est O ou NR" et R1 est un radical alkyle en C1-C6, un radical aryle en C6-C10, un radical (C6-C10)aryle-(C1-C6)alkyle ou un radical (C1-C6)alkyl-(C6-C10)aryle, lesdits radicaux alkyle et/ou aryle étant éventuellement substitués par un hydroxyle, un halogène, un (C1-C6)alcoxy ou un (C6-C10)aryloxy.
- 30

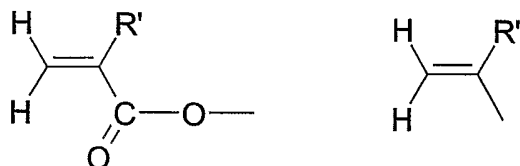
34. Composé monomérique selon la revendication 33, dans lequel R1 est un radical hydrocarboné cyclique, linéaire et/ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant 3
 35 à 18, notamment 8 à 16, atomes de carbone, et peut comprendre au moins un hétéroatome, notamment un ou deux atomes d'azote, d'oxygène ou de silicium.

35. Composé monomérique selon l'une des revendications 33 à 34, dans lequel R1 est un radical hydrocarboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant 8 à 16 atomes de carbone.
- 5 36. Composé monomérique selon la revendication 33, dans lequel R1 est choisi parmi un radical n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, n-pentyle, cyclopentyle, n-hexyle, cyclohexyle, n-heptyle, n-octyle, cyclooctyle, décyle, cyclo-décyle, dodécyle, cyclododécyle, p-tertbutylcyclohexyle, benzyle, phényle, ou un radical choisi parmi l'éthyl-2-N-pyrrolidine, la (2-méthyl)-1-éthylpyrrolidine, le 3-
10 propyltriéthoxysilane, les dialkylpyrimidines et notamment la 2-(4,6-diméthyl)-pyrimidine, le radical benzothiazyle, le radical fluorényle.
37. Composé monomérique selon l'une des revendications 33 à 36, dans lequel le radical R2 est un atome d'hydrogène et R3 un groupement de formule (II).
- 15 38. Composé monomérique selon l'une des revendications 33 à 37, dans lequel, dans ledit groupement de formule (II), X est choisi parmi -O-, -S-, -NH- ou -NR4-.
39. Composé monomérique selon l'une des revendications 33 à 38, dans lequel le radical R4 représente un radical hydrocarboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant 2 à 18, notamment 3 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs
20 hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S; notamment un radical éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, octyle, décyle, dodécyle, phényle ou benzyle.
40. Composé monomérique selon l'une des revendications 33 à 39, dans lequel le radical divalent G est un radical hydrocarboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu
30 par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si.
41. Composé monomérique selon l'une des revendications 33 à 40, dans lequel G est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés divalents linéaires ou ramifiés, saturés comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné saturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone.
- 40 42. Composé monomérique selon l'une des revendications 33 à 41, dans lequel G est choisi parmi les radicaux éthylène, n-propylène, isopropylène (ou méthyl-1

éthylène et méthyl-2 éthylène), n-butylène, isobutylène, pentylène notamment n-pentylène, hexylène notamment n-hexylène, heptylène, cyclohexylène, octylène, décylène, cyclohexyldiméthylène notamment de formule $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-$, dodécylène.

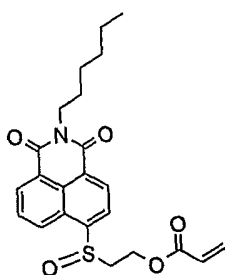
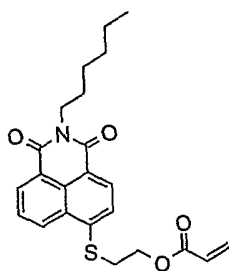
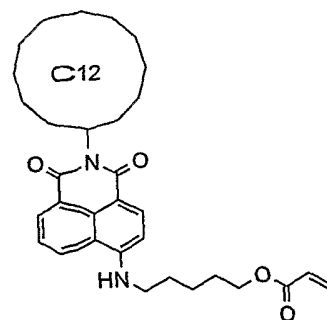
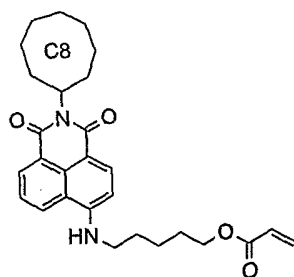
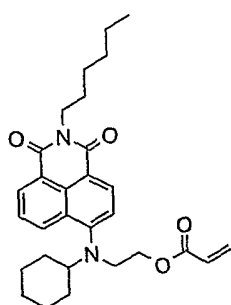
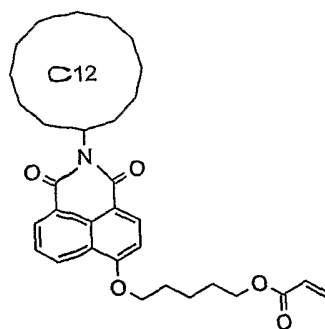
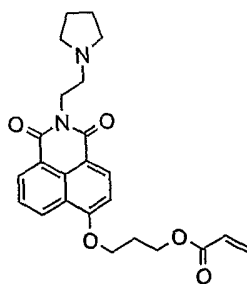
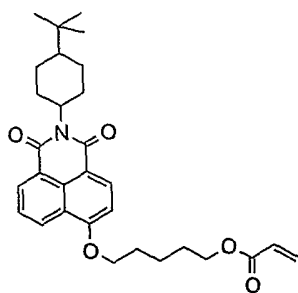
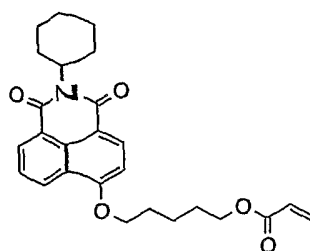
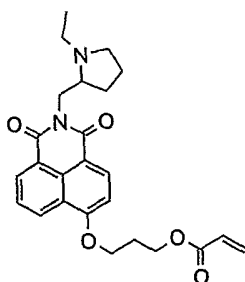
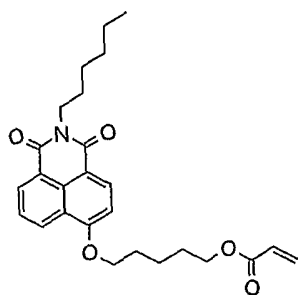
5

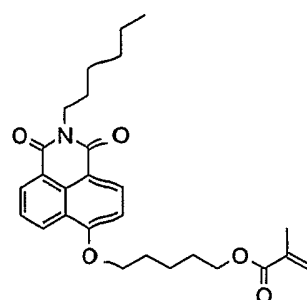
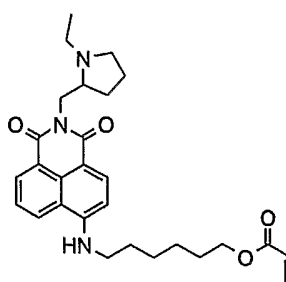
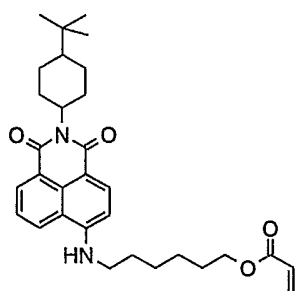
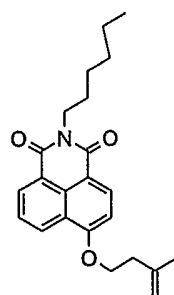
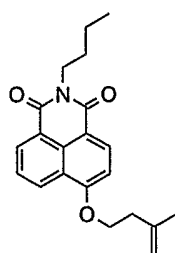
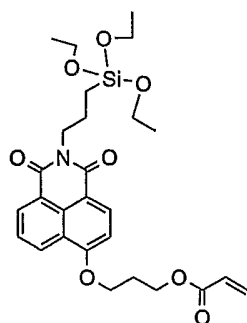
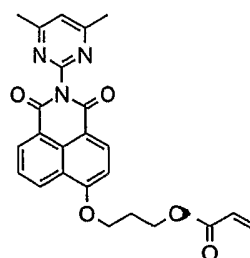
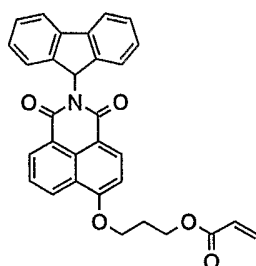
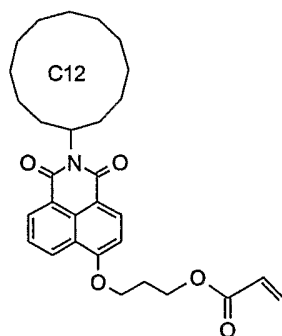
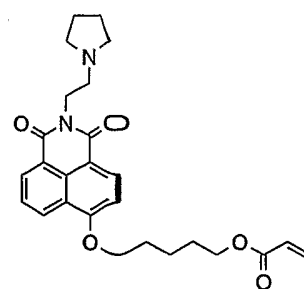
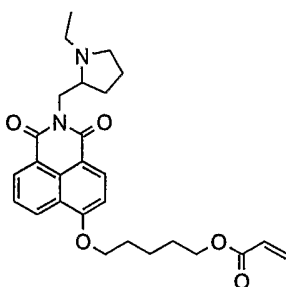
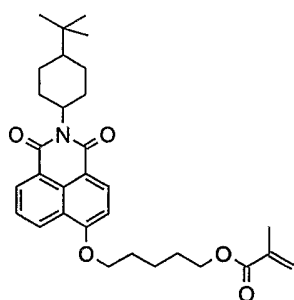
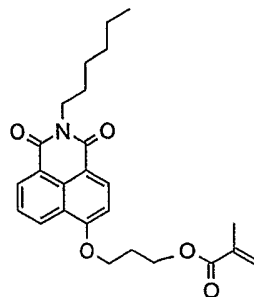
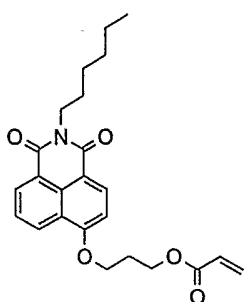
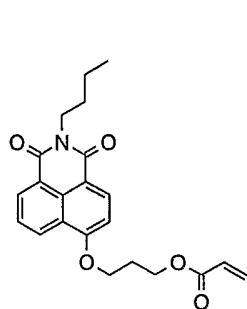
43. Composé monomérique selon l'une des revendications 33 à 42, dans lequel le groupement polymérisable P est choisi parmi l'une des formules suivantes :

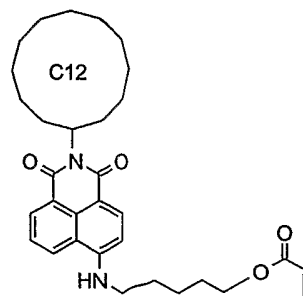
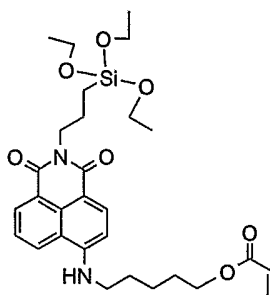
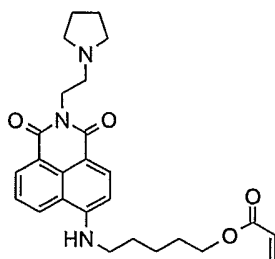
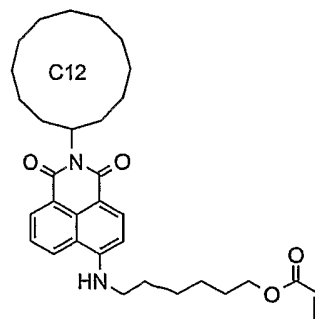
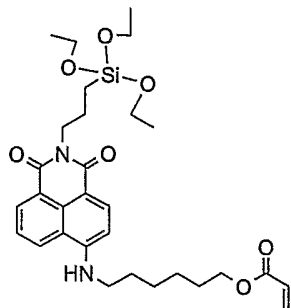
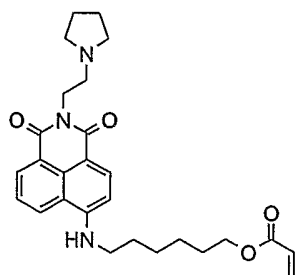


10 dans lesquelles R' représente H ou méthyle.

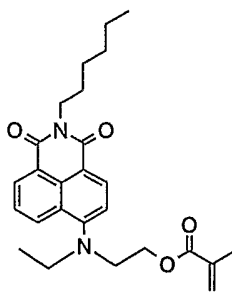
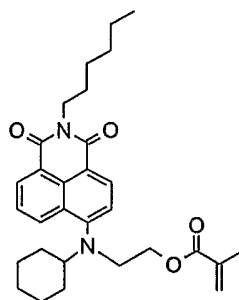
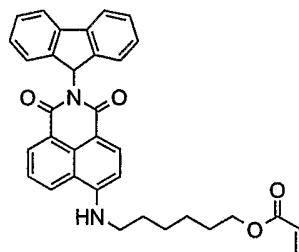
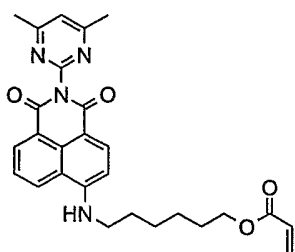
44. Composé monomérique selon l'une des revendications 33 à 43, répondant à l'une des formules suivantes :

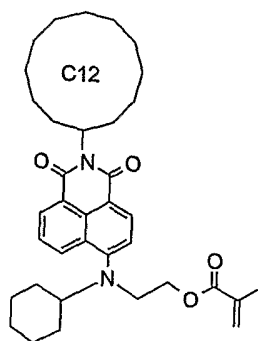
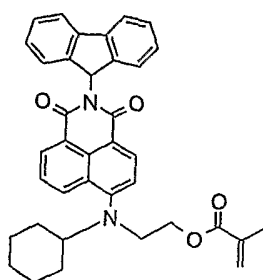
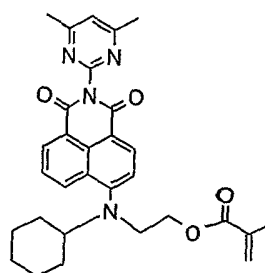
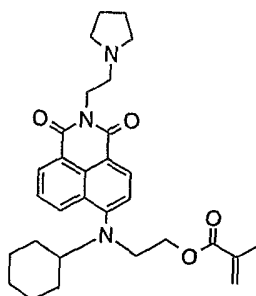
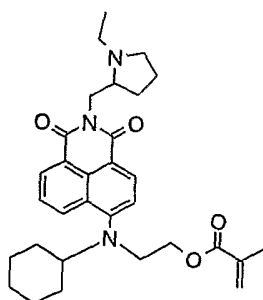
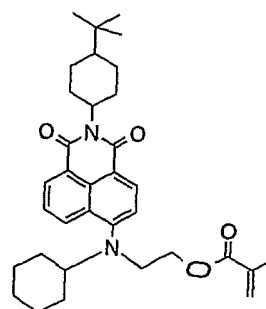
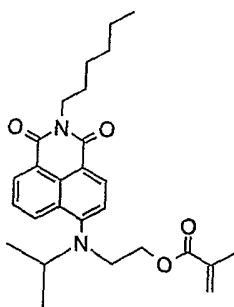
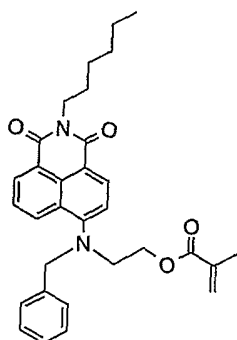
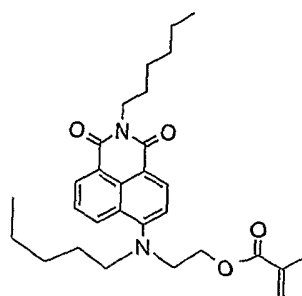
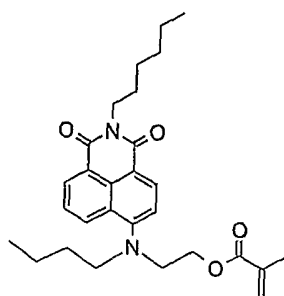
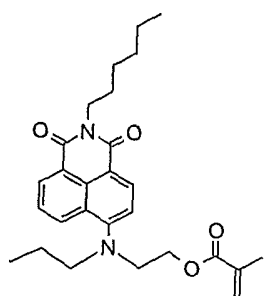


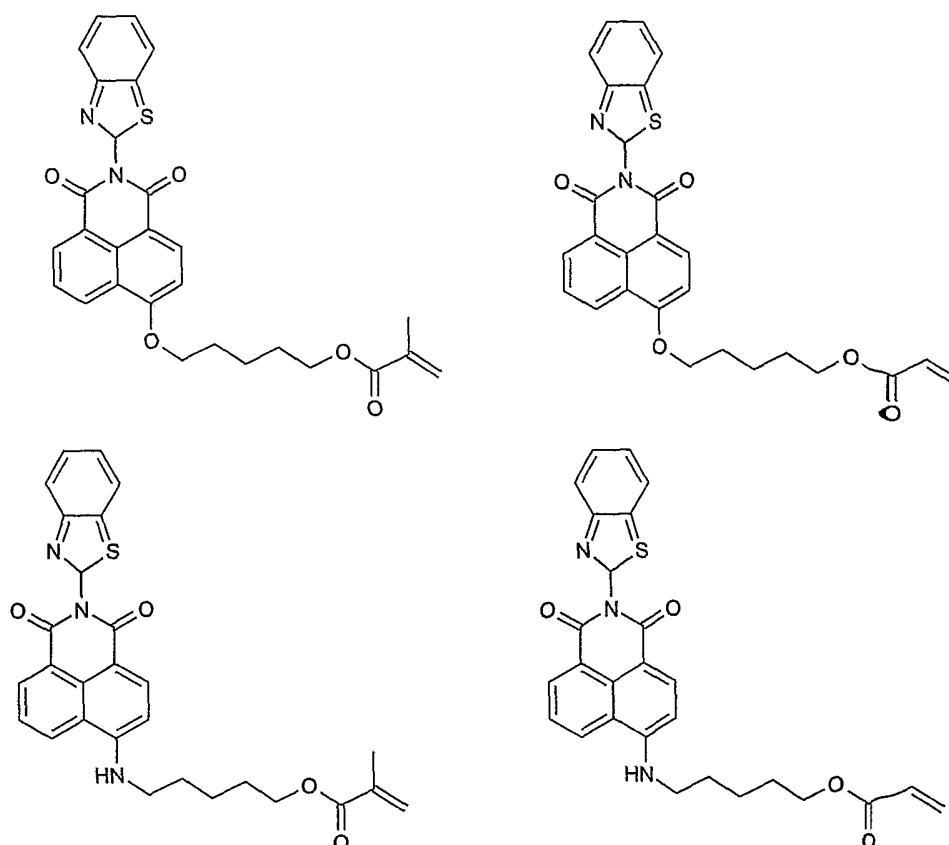




5







45. Polymère comprenant au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 33 à 44.

5

46. Polymère selon la revendication 45, caractérisé en ce qu'il est un homopolymère d'un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 33 à 44.

10 47. Polymère selon la revendication 45, caractérisé en ce qu'il est un copolymère ne comprenant que des composés monomériques tels que définis à l'une des revendications 33 à 44.

15 48. Polymère selon la revendication 47, caractérisé en ce que les composés monomériques sont présents chacun à raison de 0,5 à 99,5% en poids, notamment 5 à 95% en poids, voire 10 à 90% en poids, encore mieux chacun à raison de 30 à 70% en poids, par rapport au poids total du polymère.

20 49. Polymère selon la revendication 45, caractérisé en ce qu'il est un copolymère comprenant au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 1 à 12, et au moins un comonomère additionnel.

50. Polymère selon la revendication 45, caractérisé en ce qu'il est un copolymère statistique, alterné, greffé, séquencé ou gradient.

51. Polymère selon l'une des revendications 49 à 50, caractérisé en ce que le composé monomérique est présent en une quantité de 0,01 à 70% en poids par rapport au poids dudit polymère, notamment en une quantité de 0,1% à 50% en poids, en particulier de 0,5 à 30% en poids, voire de 1 à 20% en poids, encore mieux de 2 à 10% en poids, les comonomères additionnels, seuls ou en mélange, représentant le complément à 100% en poids.

10

52. Polymère selon l'une des revendications 49 à 51, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel hydrophile, ou un mélange de tels comonomères, qui peuvent être présents à raison de 1 à 99,99 % en poids, notamment 2-70% en poids, encore mieux 5-50% en poids, voire 10-30% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

15

53. Polymère selon l'une des revendications 49 à 51, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel hydrophobe, ou un mélange de tels comonomères qui peuvent être présents à raison de 1 à 99,99 % en poids, notamment 30-98% en poids, encore mieux 50-95% en poids, voire 70-90% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

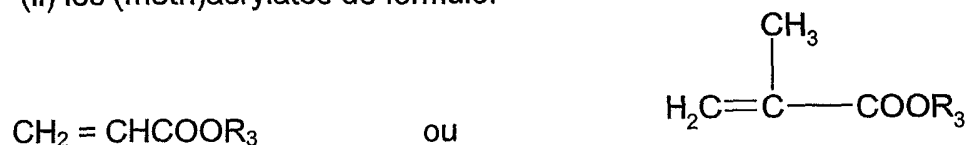
20

54. Polymère selon l'une des revendications 49 à 51, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel choisi parmi, seul ou en mélange, les monomères suivants :

25

-(i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;

30 -(ii) les (méth)acrylates de formule:



dans lesquelles R_3 représente :

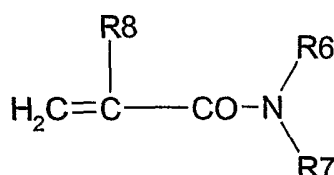
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R_4R_5), où R_4 et R_5 identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle ; notamment R_3 peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe

35

40

- hydroxyalkyle en C₁₋₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C₁₋₄) alkyle (C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,
 - 5 - un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,
 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
 - 10 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en
- 15 C₁₋₄, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle,
 - 20 - R₃ peut également être un groupe -(C₂H₄O)_m-R'', avec m = 5 à 150 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -POE-méthyle ou -POE-bébényle;

25 -(iii) les (méth)acrylamides de formule :



dans laquelle R₈ désigne H ou méthyle; et R₇ et R₆ identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène; ou
 - 30 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques
 - 35 ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;
- notamment R₃ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertiobutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C₁₋₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et

- 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C₁₋₄) alkyle (C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,
 - un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,
 - 5 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétra-
 - 10 trahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C₁-C₄, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement interca-
- 15 lé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.
- 20
- (iv) les composés vinyliques de formules :
- $$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_9, \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}_9 \text{ ou } \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{R}_9$$
- dans lesquelles R₉ est un groupe hydroxyle, halogène (Cl ou F), NH₂, OR₁₀ où R₁₀ représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ (le monomère est
- 25 un éther de vinyle ou d'allyle); acétamide (NHCOCH₃); un groupe OCOR₁₁ où R₁₁ représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle) ; ou un groupe choisi parmi :
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis
 - 30 parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;
 - un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂ tel que isobornyle, cyclohexane,
 - 35 - un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que phényle,
 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényléthyle ; benzyle,
 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
 - 40 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,
- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis

parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes Si(R₄R₅) où R₁ et R₂ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.

-(v) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, tels que le (méth)acrylate d'éthyl-perfluorooctyle ou d'éthyl-2-perfluorohexyle;

-(vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane ou l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

-(vii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, ou anhydride, comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

-(viii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci.

55. Polymère selon la revendication 54, caractérisé en ce que le ou les comonomères additionnels sont présents en une quantité de 30% à 99,99% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 50% à 99,9% en poids, en particulier de 70% à 99,5% en poids, voire de 80 à 99% en poids, encore mieux de 90 à 98% en poids.

56. Polymère selon l'une des revendications 49-51 et 54-55, caractérisé en ce que les comonomères additionnels sont choisis parmi, seuls ou en mélange, les (méth)acrylates d'alkyle en C1-C18 ou de cycloalkyle en C3-C12, et notamment parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de dodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle; ou encore l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane,

l'acryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane, l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane et le méthacryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

5 57. Polymère selon l'une des revendications 49 à 56, caractérisé en ce qu'il présente une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 5000 et 600 000 g/mol, notamment entre 10 000 et 300 000 g/mol, et encore mieux entre 20 000 et 150 000 g/mol.

10 58. Utilisation d'au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 33 à 44, ou d'au moins un polymère tel que défini à l'une des revendications 45 à 57, dans une composition, pour conférer à ladite composition des effets optiques, notamment de fluorescence ou d'azurant optique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In **national Application No**
PCT/FR2005/000475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D403/04 C07D403/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 807 945 A (CHEN, YUN ET AL) 15 September 1998 (1998-09-15) compounds with rn: 189382-54-5P; 189382-53-4P column 1, line 1 - column 6, line 65; claims 1,7	33-58
X	----- DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; LE BARNY, PIERRE ET AL: "Synthesis of side chain electroluminescent polymers and properties of devices including them" XP002300040 retrieved from STN Database accession no. 1998:90662 see compounds with rn: 203387-05-7P, 203387-07-9P abstract -/--	33-58

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 2005

Date of mailing of the international search report

27/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gavriliu, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR2005/000475

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& PROCEEDINGS OF SPIE-THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING , 3148(ORGANIC LIGHT-EMITTING MATERIALS AND DEVICES), 160-169 CODEN: PSISDG; ISSN: 0277-786X, 1997, -----	
X	EP 0 851 017 A1 (THOMSON CSF S. A., FR.) 1 July 1998 (1998-07-01) compounds with rn:203387-06-8p; 203387-07-9p page 1, line 1 - page 6, line 40; figure 1 -----	33-58
X	CLEAVE, V. ET AL: "Long lived photo- and electroluminescence from a side-chain polymer/porphyrin blend" SYNTHETIC METALS , 102(1-3), 939-940 CODEN: SYMEDZ; ISSN: 0379-6779, 1999, XP002300037 the whole document -----	33-58
X	WO 01/95403 A1 (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED, UK) 13 December 2001 (2001-12-13) compound with rn: 271249-80-0claims 1,12,13 -----	33-58
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NIU, CHENG-GANG ET AL: "Covalently immobilized aminonaphthalimide as fluorescent carrier for the preparation of optical sensors" XP002300041 retrieved from STN Database accession no. 2002:282684 compound with rn: 442852-60-0P abstract & ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY , 372(4), 519-524 CODEN: ABCNBP; ISSN: 1618-2642, 2002, -----	33-58
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; CHEN, MING-QIANG ET AL: "Syntheses and characterization of co-polymeric fluorescent colors of methyl methacrylate and 1,8-naphthalimides containing polymerizable group" XP002300042 retrieved from STN Database accession no. 2001:456817 compounds with rn: 355418-99-4P, 355419-00-0P abstract -----	33-58
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int Application No
PCT/FR2005/000475

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No _
X	& HUADONG LIGONG DAXUE XUEBAO , 27(2), 195-197 CODEN: HLIKEV; ISSN: 1006-3080, 2001, ----- DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; CHEN, MING-QIANG ET AL: "Syntheses of 1,8-naphthalimide derivatives containing polymerizable group" XP002300043 retrieved from STN Database accession no. 2001:276117 compounds with rn: 343583-78-8P; 343583-79-9P abstract	33-58
A	& YOUJI HUAXUE , 21(4), 294-298 CODEN: YCHHDX; ISSN: 0253-2786, 2001, ----- DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; YAN, XIAO-LI ET AL: "Fluorescence property of two naphthalimide derivatives and their polymers" XP002300044 retrieved from STN Database accession no. 2000:417283 compounds with rn;: 286404-29-3P, 286404-31-7P abstract	33-58
X	& GANGUANG KEXUE YU GUANG HUAXUE , 18(2), 112-120 CODEN: GKKHE9; ISSN: 1000-3231, 2000, ----- DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; CHEN, B. ET AL: "Carrier transport and high-efficiency electroluminescence properties of copolymer thin films" XP002300045 retrieved from STN Database accession no. 2000:126882 compound with rn: 242492-03-1 abstract	33-58
	& THIN SOLID FILMS , 363(1,2), 173-177 CODEN: THSFAP; ISSN: 0040-6090, 2000, ----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Application No
PCT/FR2005/000475

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HU, CHENG ET AL: "Synthesis and luminescence of novel emitting copolymers" 1999, SYNTHETIC METALS , 102(1-3), 1129-1130 CODEN: SYMEDZ; ISSN: 0379-6779 , XP002300038 compounds with rn:236127-01-8, 236127-02-9, 236127-03-0, 236127-04-1 the whole document	33-58
X	----- DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; BOUCHE, C. -M. ET AL: "Electroluminescent properties of side-chain naphthalimide-derived polymers" XP002300046 retrieved from STN Database accession no. 1998:440211 compounds with rn: 203387-03-5 abstract & JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE , 95(6), 1351-1354 CODEN: JCPBAN; ISSN: 0021-7689, 1998,	33-58
X	----- BRUTTING, W. ET AL: "Full color electroluminescence using dye-dispersed polymer blends" 1997, SYNTHETIC METALS , 91(1-3), 325-327 CODEN: SYMEDZ; ISSN: 0379-6779 , XP002300039 compound with rn: 203984-86-5 the whole document	33-58
X	----- EP 0 712 171 A (THOMSON CSF) 15 May 1996 (1996-05-15) compounds with rn: 178551-24-1, 178551-22-9 the whole document	33-58
X	----- DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MATSUO, MASATOSHI ET AL: "Naphthalimide fluorescent whitening agents" XP002300047 retrieved from STN Database accession no. 1975:461733 compound with rn: 53306-58-4P abstract & JP 49 054452 A2 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 27 May 1974 (1974-05-27) ----- -/--	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/FR2005/000475

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MATSUO, MASATOSHI ET AL: "Naphthalimide fluorescent whiteness" XP002300048 retrieved from STN Database accession no. 1975:461731 compound with rn: 57450-05-2 abstract & JP 49 026584 A2 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 9 March 1974 (1974-03-09) -----	1-26
Y	US 3 193 536 A (HEINZ GRONE ET AL) 6 July 1965 (1965-07-06) the whole document -----	1-26
X	EP 0 728 745 A (BAYER AG) 28 August 1996 (1996-08-28) cited in the application page 11 -----	1-26
A	EP 0 728 775 A (BAYER AG) 28 August 1996 (1996-08-28) page 2, line 32 - page 3, line 54 -----	1-32
A	US 5 626 839 A (SCALES-MEDEIROS ET AL) 6 May 1997 (1997-05-06) column 3, lines 8-10 - column 3, lines 40-46 -----	1-32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte Application No
PCT/FR2005/000475

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5807945	A	15-09-1998	DE 19536843 A1 CA 2186708 A1 CN 1151992 A DE 59608486 D1 EP 0767234 A2 JP 9124733 A TW 381114 B US 5905128 A	03-04-1997 03-04-1997 18-06-1997 31-01-2002 09-04-1997 13-05-1997 01-02-2000 18-05-1999
EP 0851017	A1	01-07-1998	FR 2757531 A1 DE 69725832 D1 DE 69725832 T2 JP 10204427 A	26-06-1998 04-12-2003 29-07-2004 04-08-1998
WO 0195403	A1	13-12-2001	AU 6050801 A	17-12-2001
EP 0712171	A	15-05-1996	FR 2726692 A1 EP 0712171 A1 FI 955350 A	10-05-1996 15-05-1996 09-05-1996
JP 49054452	A2	27-05-1974	JP 49054452 A	27-05-1974
JP 49026584	A2	09-03-1974	JP 809779 C JP 49026584 A JP 50027110 B	31-03-1976 09-03-1974 05-09-1975
US 3193536	A	06-07-1965	DE 1102407 B BE 594725 A CH 420623 A FR 1266843 A GB 959679 A NL 127443 C NL 135967 C NL 135968 C NL 135969 C NL 256320 A NL 6906448 A NL 6906449 A NL 6906450 A	16-03-1961 15-09-1966 17-07-1961 03-06-1964 25-07-1969 25-07-1969 25-07-1969
EP 0728745	A	28-08-1996	DE 19505941 A1 CA 2169713 A1 CN 1138036 A EP 0728745 A1 JP 8259542 A	22-08-1996 22-08-1996 18-12-1996 28-08-1996 08-10-1996
EP 0728775	A	28-08-1996	DE 19505942 A1 AT 206439 T CA 2169711 A1 CN 1142510 A DE 59607797 D1 EP 0728775 A2 JP 8245726 A TW 384305 B US 6248457 B1 US 2001026879 A1	22-08-1996 15-10-2001 22-08-1996 12-02-1997 08-11-2001 28-08-1996 24-09-1996 11-03-2000 19-06-2001 04-10-2001
US 5626839	A	06-05-1997	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Di internationale No
PCT/FR2005/000475

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07D403/04 C07D403/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07D A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 807 945 A (CHEN, YUN ET AL) 15 septembre 1998 (1998-09-15) compounds with rn: 189382-54-5P; 189382-53-4P colonne 1, ligne 1 - colonne 6, ligne 65; revendications 1,7	33-5 8
X	----- DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; LE BARNY, PIERRE ET AL: "Synthesis of side chain electroluminescent polymers and properties of devices including them" XP002300040 extrait de STN Database accession no. 1998:90662 see compounds with rn: 203387-05-7P, 203387-07-9P abrégé -/--	33-5 8

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 juillet 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/07/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gavriliu, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De internationale No
PCT/FR2005/000475

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
	& PROCEEDINGS OF SPIE-THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING , 3148(ORGANIC LIGHT-EMITTING MATERIALS AND DEVICES), 160-169 CODEN: PSISDG; ISSN: 0277-786X, 1997, -----	
X	EP 0 851 017 A1 (THOMSON CSF S. A., FR.) 1 juillet 1998 (1998-07-01) compounds with rn:203387-06-8p; 203387-07-9p page 1, ligne 1 - page 6, ligne 40; figure 1 -----	33-58
X	CLEAVE, V. ET AL: "Long lived photo- and electroluminescence from a side-chain polymer/porphyrin blend" SYNTHETIC METALS , 102(1-3), 939-940 CODEN: SYMEDZ; ISSN: 0379-6779, 1999, XP002300037 le document en entier -----	33-58
X	WO 01/95403 A1 (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED, UK) 13 décembre 2001 (2001-12-13) compound with rn: 271249-80-0revendications 1,12,13 -----	33-58
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NIU, CHENG-GANG ET AL: "Covalently immobilized aminonaphthalimide as fluorescent carrier for the preparation of optical sensors" XP002300041 extrait de STN Database accession no. 2002:282684 compound with rn: 442852-60-0P abrégé & ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY , 372(4), 519-524 CODEN: ABCNBP; ISSN: 1618-2642, 2002, ----- -/--	33-58

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No

PCT/FR2005/000475

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; CHEN, MING-QIANG ET AL: "Syntheses and characterization of co-polymeric fluorescent colors of methyl methacrylate and 1,8-naphthalimides containing polymerizable group" XP002300042 extrait de STN Database accession no. 2001:456817 compounds with rn: 355418-99-4P, 355419-00-0P abrégé & HUADONG LIGONG DAXUE XUEBAO , 27(2), 195-197 CODEN: HLIKEV; ISSN: 1006-3080, 2001,	33-58
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; CHEN, MING-QIANG ET AL: "Syntheses of 1,8-naphthalimide derivatives containing polymerizable group" XP002300043 extrait de STN Database accession no. 2001:276117 compounds with rn: 343583-78-8P; 343583-79-9P abrégé & YOUJI HUAXUE , 21(4), 294-298 CODEN: YCHHDX; ISSN: 0253-2786, 2001,	33-58
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; YAN, XIAO-LI ET AL: "Fluorescence property of two naphthalimide derivatives and their polymers" XP002300044 extrait de STN Database accession no. 2000:417283 compounds with rn;: 286404-29-3P, 286404-31-7P abrégé & GANGUANG KEXUE YU GUANG HUAXUE , 18(2), 112-120 CODEN: GKKHE9; ISSN: 1000-3231, 2000,	33-58

-/--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D..... Internationale No
PCT/FR20 05/000475

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; CHEN, B. ET AL: "Carrier transport and high-efficiency electroluminescence properties of copolymer thin films" XP002300045 extrait de STN Database accession no. 2000:126882 compound with rn: 242492-03-1 abrégé & THIN SOLID FILMS , 363(1,2), 173-177 CODEN: THSFAP; ISSN: 0040-6090, 2000,	33-58
X	HU, CHENG ET AL: "Synthesis and luminescence of novel emitting copolymers" 1999, SYNTHETIC METALS , 102(1-3), 1129-1130 CODEN: SYMEDZ; ISSN: 0379-6779 , XP002300038 compounds with rn:236127-01-8, 236127-02-9, 236127-03-0, 236127-04-1 le document en entier	33-58
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; BOUCHE, C. -M. ET AL: "Electroluminescent properties of side-chain naphthalimide-derived polymers" XP002300046 extrait de STN Database accession no. 1998:440211 compounds with rn: 203387-03-5 abrégé & JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE , 95(6), 1351-1354 CODEN: JCPBAN; ISSN: 0021-7689, 1998,	33-58
X	BRUTTING, W. ET AL: "Full color electroluminescence using dye-dispersed polymer blends" 1997, SYNTHETIC METALS , 91(1-3), 325-327 CODEN: SYMEDZ; ISSN: 0379-6779 , XP002300039 compound with rn: 203984-86-5 le document en entier	33-58
X	EP 0 712 171 A (THOMSON CSF) 15 mai 1996 (1996-05-15) compounds with rn: 178551-24-1, 178551-22-9 le document en entier	33-58

-/--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document internationale No

PCT/FR2005/000475

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MATSUO, MASATOSHI ET AL: "Naphthalimide fluorescent whitening agents" XP002300047 extrait de STN Database accession no. 1975:461733 compound with rn: 53306-58-4P abrégé & JP 49 054452 A2 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 27 mai 1974 (1974-05-27)	1-26
Y	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MATSUO, MASATOSHI ET AL: "Naphthalimide fluorescent whiteness" XP002300048 extrait de STN Database accession no. 1975:461731 compound with rn: 57450-05-2 abrégé & JP 49 026584 A2 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 9 mars 1974 (1974-03-09)	1-26
Y	US 3 193 536 A (HEINZ GRONE ET AL) 6 juillet 1965 (1965-07-06) le document en entier	1-26
X	EP 0 728 745 A (BAYER AG) 28 août 1996 (1996-08-28) cité dans la demande page 11	1-26
A	EP 0 728 775 A (BAYER AG) 28 août 1996 (1996-08-28) page 2, ligne 32 - page 3, ligne 54	1-32
A	US 5 626 839 A (SCALES-MEDEIROS ET AL) 6 mai 1997 (1997-05-06) colonne 3, ligne 8-10 - colonne 3, ligne 40-46	1-32

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2005/000475

Cadre II Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2(a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☒ Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

Bien que la revendication 32 concernent une méthode de traitement du corps humain/animal, la recherche a été effectuée et basée sur les effets imputés au produit/a la composition.
2. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
3. ☐ Les revendications n^{os} sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre III Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De internationale No
PCT/FR2005/000475

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5807945	A	15-09-1998	DE 19536843 A1	03-04-1997
			CA 2186708 A1	03-04-1997
			CN 1151992 A	18-06-1997
			DE 59608486 D1	31-01-2002
			EP 0767234 A2	09-04-1997
			JP 9124733 A	13-05-1997
			TW 381114 B	01-02-2000
			US 5905128 A	18-05-1999
EP 0851017	A1	01-07-1998	FR 2757531 A1	26-06-1998
			DE 69725832 D1	04-12-2003
			DE 69725832 T2	29-07-2004
			JP 10204427 A	04-08-1998
WO 0195403	A1	13-12-2001	AU 6050801 A	17-12-2001
EP 0712171	A	15-05-1996	FR 2726692 A1	10-05-1996
			EP 0712171 A1	15-05-1996
			FI 955350 A	09-05-1996
JP 49054452	A2	27-05-1974	JP 49054452 A	27-05-1974
JP 49026584	A2	09-03-1974	JP 809779 C	31-03-1976
			JP 49026584 A	09-03-1974
			JP 50027110 B	05-09-1975
US 3193536	A	06-07-1965	DE 1102407 B	16-03-1961
			BE 594725 A	
			CH 420623 A	15-09-1966
			FR 1266843 A	17-07-1961
			GB 959679 A	03-06-1964
			NL 127443 C	
			NL 135967 C	
			NL 135968 C	
			NL 135969 C	
			NL 256320 A	
			NL 6906448 A	25-07-1969
			NL 6906449 A	25-07-1969
			NL 6906450 A	25-07-1969
EP 0728745	A	28-08-1996	DE 19505941 A1	22-08-1996
			CA 2169713 A1	22-08-1996
			CN 1138036 A	18-12-1996
			EP 0728745 A1	28-08-1996
			JP 8259542 A	08-10-1996
EP 0728775	A	28-08-1996	DE 19505942 A1	22-08-1996
			AT 206439 T	15-10-2001
			CA 2169711 A1	22-08-1996
			CN 1142510 A	12-02-1997
			DE 59607797 D1	08-11-2001
			EP 0728775 A2	28-08-1996
			JP 8245726 A	24-09-1996
			TW 384305 B	11-03-2000
			US 6248457 B1	19-06-2001
			US 2001026879 A1	04-10-2001
US 5626839	A	06-05-1997	AUCUN	