RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 503 729**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 82 06186**

(54) **Substances thermochroïques.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 K 9/00; C 09 D 11/02.

(22) Date de dépôt ..... 8 avril 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Japon, 8 avril 1981, n° 52579/81.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 41 du 15-10-1982.

(71) Déposant : Société dite : PILOT INK COMPANY LTD, résidant au Japon.

(72) Invention de : Tutomu Kito, Norikazu Nakasuji, Takashi Kataoka, Hiroshi Inagaki et Yutaka Shibahashi.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne de nouvelles substances thermochroïques présentant un métachroïsme réversible.

On a utilisé jusqu'à présent comme substances thermochroïques des cristaux de sels complexes métalliques présentant un métachroïsme spécifique. Ces cristaux de sels complexes métalliques ont cependant des gammes de températures thermochroïques allant sensiblement de 50°C à plusieurs centaines de degrés centigrades. Les substances thermochroïques les plus classiques ont des gammes de températures thermochroïques dépassant 100°C. En outre, il n'y a pas de substances thermochroïques présentant un métachroïsme dans les gammes de températures qui sont utilisées dans la vie de tous les jours. Les substances thermochroïques classiques ne peuvent donc être utilisées que dans des applications limitées.

En utilisant des substances thermochroïques classiques, il n'a pas été possible de leur faire produire la couleur désirée à la température désirée. Ceci est vrai parce qu'il n'y a qu'un petit nombre de substances qui présentent le métachroïsme à des températures inférieures à 100°C. Par exemple, un composé de Ag HgI vire du jaune à l'orangé à 50°C, et un composé de Cu HgI du rouge au brun à 70°C. Il n'est donc pas possible de choisir le type de couleur et, en outre, une variation quelconque de couleur n'est pas clairement discernable.

En outre, les cristaux de sels complexes métalliques ne sont pas transparents à la lumière et il n'est pas possible jusqu'à présent de recouvrir et découvrir alternativement le fond par des moyens tels que des variations de températures. Plusieurs de ces sels complexes métalliques contiennent des métaux lourds et, en particulier, des substances présentant un métachroïsme à des températures inférieures à 100°C contiennent du mercure, comme décrit précédemment. Ces substances nécessitent donc un soin suffisant dans les manipulations en raison des problèmes éventuels de pollution qui s'y rattachent. Il n'est donc pas souhaitable d'utiliser ces substances en grandes quantités.

D'autres substances thermochroïques comprennent des cristaux liquides. Ces cristaux liquides ont des gammes de températures thermochroïques d'environ -10°C à environ 200°C et il n'y a qu'un ou deux cristaux liquides qui présentent un

métachroïsme à des températures inférieures à 0°C. Comme c'est le cas avec les cristaux de sels complexes métalliques décrits ci-dessus, il n'est donc pas possible d'obtenir la couleur désirée à la température désirée en utilisant ces cristaux liquides. Il est seulement possible d'obtenir la couleur qui est propre au cristal liquide. En outre, les cristaux sont indésirables parce que l'effet est inévitablement altéré lorsqu'ils sont mis en contact avec d'autres substances parce qu'ils sont chimiquement très sensibles. Il n'est donc pas avantageux d'utiliser ces cristaux liquides comme substances thermochroïques. Les inconvénients de ces substances sont nettes si l'on considère que : (1) on ne peut obtenir que des substances d'une teinte de couleur foncée puisque les cristaux liquides cholestériques nécessitent un fond noir; et (2) ces composés sont très coûteux.

On connaît un nombre considérable d'applications du métachroïsme, c'est-à-dire du phénomène de variation de couleur dû à des variations de températures. Cependant, on n'a pas découvert de substances thermochroïques appropriées. On a donc besoin depuis quelque temps de mettre au point des substances présentant un excellent métachroïsme.

La demanderesse a déjà proposé des substances thermochroïques réversibles qui présentent un métachroïsme dans une gamme de températures de plusieurs dizaines de °C en dessous de zéro à environ 100°C. Ces substances permettent de choisir la couleur désirée (voir brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 028 118, correspondant au brevet britannique 1 405 701, au brevet français 73 19876 et à la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne DOS 2 327 723). Ces substances thermochroïques donnent une couleur plus profonde à des températures inférieures aux températures auxquelles elles subissent le métachroïsme (c'est-à-dire au-dessous de la température de coloration/décoloration) que la couleur à des températures au-dessus de leurs températures de coloration/décoloration. (Ces substances thermochroïques décrites dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 028 118 sont désignées sous le nom de "substances thermochroïques du type à coloration du côté des températures plus basses").

La présente invention a pour objet des substances thermochroïques réversibles qui donnent une couleur plus profonde à des températures supérieures aux températures de coloration/décoloration que la couleur aux températures inférieures à la température de coloration/décoloration. (Les substances thermochroïques principalement visées par la présente invention sont désignées sous le nom de substances thermochroïques "du type à coloration du côté des températures plus élevées.) Cependant, les substances de l'invention sont égales aux substances thermochroïques ci-dessus, en ce qu'elles présentent un métachroïsme dans la gamme de températures décrites ci-dessus et donnent la couleur désirée. Les substances thermochroïques réversibles du type à coloration du côté des températures plus hautes selon l'invention complètent les lacunes des substances thermochroïques du type à coloration du côté des températures plus basses décrites ci-dessus. Ceci augmente la valeur et les utilisations possibles des substances de l'invention.

Des études ont été faites sur le phénomère de coloration/décoloration résultant de la réaction de composés organiques incolores chromatiques donneurs d'électrons avec des esters acides d'acide phosphorique. Ces recherches ont montré que le métachroïsme est thermiquement réversible. Sur la base de la découverte que ce métachroïsme réversible a lieu par suite d'une dissociation par les acides des esters phosphoriques acides dépendant relativement fortement de la température, on a continué d'autres études et on a trouvé que le type de coloration et la température de coloration/décoloration à laquelle la substance thermochroïque réversible subit un métachroïsme sont déterminés par des propriétés physiques de l'ester acide d'acide phosphorique telles que poids moléculaire, point de fusion, point de solidification et oxydation.

On a trouvé en outre que l'utilisation en combinaison avec un ou plusieurs composés choisis parmi les alcools, les esters, les cétones, les éthers, les amides d'acides et les acides carboxyliques permet la production de substances thermochroïques qui sont plus intéressantes et plus pratiques. Plus particulièrement, l'utilisation en combinaison avec un ou plusieurs composés choisis parmi les alcools, les esters, les cétones,

les éthers, les amides d'acides et les acides carboxyliques provoque la coloration/décoloration des gammes de températures plus larges et de manière plus délicate. Cette variation de couleur a lieu de manière nette et sensible et elle est réversible d'incolore à colorée transparente, de couleur (I) à couleur (II) ou de colorée à incolore transparente. De plus, la substance thermochroïque réversible de l'invention est capable de recouvrir ou découvrir un fond.

La présente invention a principalement pour objet une substance thermochroïque réversible comprenant : (A) un composé organique incolore, chromatique, donneur d'électrons et (B) un ou plusieurs composés choisis parmi les esters acides d'acide phosphorique et leurs sels métalliques.

Un autre objet de l'invention est une substance thermochroïque réversible qui peut être utilisée en combinaison avec d'autres substances connues afin d'augmenter les utilisations possibles de ces substances.

La substance thermochroïque réversible classique comprend un composé donneur d'électrons, un composé accepteur d'électrons spécifique et un agent qui peut céder ou accepter un électron de manière interchangeable. On a trouvé que, lorsque l'on utilise des composés organiques incolores chromatiques donneurs d'électrons, tels que des composés leuco, en combinaison avec des composés acceptant de manière nettement plus forte les électrons, l'échange d'électrons n'est pas réversible. En outre, on a trouvé que, même si l'agent qui provoque l'échange réversible d'électrons est utilisé, la réaction n'a pas lieu de manière réversible. A partir de ces découvertes, on a pensé que les esters acides d'acide phosphoriques appartiennent aux composés de ce type. Cependant, la demanderesse a trouvé que la dissociation par un acide des esters acides d'acide phosphorique n'est pas très forte et l'ester acide d'acide phosphorique est un des composés ayant des propriétés de dissociation élevée par un acide, qui permettent l'échange réversible d'électrons. A partir de ces découvertes, on a trouvé que, lorsque l'on utilise des esters acides d'acide phosphorique comme composés accepteurs d'électrons, on peut rendre réversible le métachroïsme. Par suite de nouvelles recherches, on a

trouvé que, lorsque l'on utilise des composés leuco et des esters acides d'acide phosphorique, le métachroïsme du type à coloration du côté des plus hautes températures a lieu de manière réversible dans une gamme de températures de 40 à 120°C. Ce métachroïsme du type à coloration du côté des plus hautes températures ne pouvait pas être obtenu par les substances thermochroïques du type à coloration du côté des basses températures du brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 028 118. Ceci est un effet inattendu.

Dans la substance thermochroïque selon l'invention, on peut utiliser en combinaison comme composant (C) un ou plusieurs composés choisis parmi les alcools, les esters, les cétones, les éthers, les amides d'acides et les acides carboxyliques. L'utilisation du composant (C) en combinaison offre les avantages d'obtenir une substance thermochroïque qui présente un métachroïsme plus délicat dans des gammes de températures plus larges et en ce que l'on peut obtenir (i) un métachroïsme du type à coloration du côté des températures dans lequel la couleur plus profonde peut être obtenue à des températures supérieures à la température de coloration/décoloration et (ii) un métachroïsme du type à deux couleurs, dans lequel la substance vire d'une couleur (I) à une couleur (II) au-dessous et au-dessus de la température de coloration/décoloration. Plus particulièrement, lorsqu'on utilise comme composant (C) un ou plusieurs composés choisis parmi les alcools ou au moins un alcool en combinaison avec un composé choisi parmi les esters, les cétones, les éthers, les amides d'acide et les acides carboxyliques, on peut obtenir une composition qui subit un métachroïsme du type à coloration du côté des hautes températures à un certain nombre de températures différentes de coloration/décoloration dans la gamme de températures de -50 à 100°C. Cependant, lorsque le composant (C) consiste en un ou plusieurs composés choisis parmi les esters, les cétones, les éthers, les amides d'acide et les acides carboxyliques, on peut obtenir une substance thermochroïque qui présente un métachroïsme du type à coloration du côté des températures plus basses ou un métachroïsme à deux couleurs, bien qu'il ne présente pas un métachroïsme du type à coloration du côté des températures plus hautes.

L'étude effectuée par la demanderesse a révélé que le composant (C) présente un effet dit de réglage de la température de coloration/décoloration et que la température de coloration/décoloration d'une composition comprenant des composants (A) et (B) est déterminée principalement par le composant (B). L'utilisation du composant (C) en combinaison avec ceux-ci permet d'ajuster à volonté le point de fusion ou le point de solidification de la composition résultante. Ceci a l'avantage de rendre possible l'obtention d'une substance thermochroïque qui subisse le thermochroïsme à la température désirée.

La composition de l'invention comprend : (A) un composé organique incolore chromatique donneur d'électrons et (B) un ou plusieurs composés choisis parmi les esters phosphoriques acides et leurs sels métalliques; ou bien, elle contient encore (C) un ou plusieurs composés choisis parmi les alcools, les esters, les cétones, les éthers, les amides d'acides et les acides carboxyliques. Cette composition subit le métachroïsme dans la gamme de températures de -50 à 120°C, qui est ordinairement utilisée dans la vie de chaque jour. En outre, l'une des caractéristiques avantageuses de l'invention est qu'il est possible de provoquer le métachroïsme à des températures inférieures à 0°C, en particulier à des températures de plusieurs dizaines de degrés centigrades au-dessous de zéro. Ceci n'avait jamais été obtenu avec les substances thermochroïques classiques. L'invention contribue donc fortement à la stabilité et à la commodité en permettant l'utilisation de substances thermochroïques dans des domaines où l'on utilise de basses températures.

La plus grande caractéristique de l'invention est que l'on peut choisir à volonté la combinaison de la température de coloration/décoloration et du type de couleur. Autrement dit, la couleur peut être déterminée par un choix convenable du composant (A), l'intensité de coloration et la température de coloration/décoloration peuvent être déterminées par un choix convenable du composant (B). En outre, en utilisant le composant (C) en combinaison, on peut provoquer le métachroïsme dans des gammes de températures plus larges. Lorsqu'on utilise des substances

thermochroïques classiques, il est nécessaire de chercher une substance préalablement synthétisée pour trouver une substance qui donne la couleur et la température de coloration/décoloration désirées. Il peut encore être nécessaire d'attendre que ces substances soient synthétisées. Cependant, la substance thermochroïque selon l'invention présente un degré très élevé de liberté quant au choix de ces substances. En outre, la substance thermochroïque de l'invention est différente des substances thermochroïques classiques en ce que le métachroïsme se produit de manière réversible de la substance incolore à la substance colorée, de la substance colorée à la substance incolore ou d'une couleur (I) à une couleur (II). En outre, les couleurs sont très faciles à distinguer. Il est également possible de provoquer le métachroïsme réversiblement de la couleur (I) à la couleur (II) en ajoutant les colorants et pigments habituels qui ne subissent pas la coloration/décoloration, même par chauffage de la substance thermochroïque. En outre, l'une des caractéristiques de l'invention est que la lumière peut être transmise ou arrêtée.

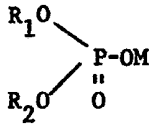
Le rapport des composants dans l'invention varie selon l'intensité de couleur, la température de coloration/décoloration, la forme de coloration/décoloration et le type du composé utilisé pour chaque composant. En général, les caractéristiques désirées peuvent être obtenues lorsque les proportions des composants (B) et (C) sont de 1/10 à 50 parties en poids et de 1 à 800 parties en poids, respectivement, pour 1 partie en poids du composant (A). Chacun des composants (A), (B) et (C) peut consister en deux ou plusieurs composés utilisés en combinaison. Pour augmenter les résultats, il est possible d'incorporer des additifs dans la substance thermochroïque. Des exemples caractéristiques de ces additifs comprennent les antioxydants, agents antivieillissement, absorbeurs d'UV, adjuvants de dissolution, diluants et adjuvants de sensibilisation.

. Les composés organiques incolores chromatiques donneurs d'électrons (c'est-à-dire le composant (A)) utilisés selon l'invention comprennent les diarylphtalides, les indolylphtalides, les polyarylcarbinols, les leucoauramines, les acylauramines, les arylauramines, le rhodamine B-lactame, les indolines, les spiro-

pyrannes et les fluoranes. Les composés préférés sont énumérés ci-dessous :

lactone du violet cristal, lactone du vert de Malachite, hydrol de Michler, carbinol du violet cristal, carbinol du vert de Malachite, N-(2,3-dichlorophényl)leucoauramine, N-benzoylauramine, rhodamine B-lactame, N-acétylauramine, N-phénylauramine, 2-(phényliminoéthylidène)-3,3-diméthylindoline, N-3,3-triméthylindolinobenzospiropyranne, 8-méthoxy-N-3,3-triméthylindolinobenzospiropyranne, 3-diéthylamino-6-méthyl-7-chlorofluorane, 3-diéthylamino-7-méthoxyfluorane, 3-diéthylamino-6-benzyloxyfluoranne, 1,2-benzo-6-diéthylaminofluorane, 3,6-di-p-toluidino-4,5-diméthylfluorane - phénylhydrazido-γ-lactame, 3-amino-5-méthylfluorane, 2-méthyl-3-amino-6,7-diméthylfluorane, 2,3-butylène-6-di-n-butylaminofluorane, 3-diéthylamino-7-anilinofluorane, 3-diéthylamino-7-(paratoluidino)fluorane, 7-acétamido-3-diéthylaminofluorane, 2-bromo-6-cyclohexylaminofluorane, 2,7-dichloro-3-méthyl-6-n-butylaminofluorane, 3-diéthylamino-6-méthyl-7-dibenzylaminofluorane, 3-diéthylamino-6-méthyl-7-anilinofluorane, 3,3-bis(1-n-butyl-2-méthylindole-2-yl)phtalide, 3,3-bis(1-éthyl-2-méthylindole-3-yl)-phtalide et 3-(4-diméthylaminophényl)-3-(1,2-diméthylindole-3-yl)phtalide.

Les esters acides d'acide phosphorique (c'est-à-dire le composant (B)) comprennent les composés de formule générale (I) suivante :



(I)

dans laquelle R_1 et R_2 peuvent être identiques ou différents et représentent chacun l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{22}, un groupe alkyle à chaîne ramifiée en C_3-C_{20}, un groupe alcényle en C_3-C_{20}, un groupe cycloalkyle en C_5-C_{24} ou un groupe aryle en C_6-C_{20}, avec la condition supplémentaire que R_1 et R_2 ne sont pas simultanément l'hydrogène, et M représente l'hydrogène ou un atome de métal. Ces esters acides d'acide phosphorique peuvent être des monoéthers, des diesters ou leurs mélanges. Des exemples préférés de ces esters acides d'acide phosphorique sont indiqués ci-dessous (dans les composés suivants, un mélange de monoéther et de diester est dénommé "phosphate acide") :

phosphate acide de méthyle, phosphate acide d'éthyle, phosphate acide de n-propyle, phosphate acide de n-butyle, phosphate acide de 2-éthylhexyle, phosphate acide de n-octyle, phosphate acide d'isodécyle, phosphate acide de n-décyle, phosphate acide de lauryle, phosphate acide de myristyle, phosphate acide de cétyle, phosphate acide de stéaryle, phosphate acide de docosyle, phosphate acide d'oléyle, phosphate acide de 2-chloroéthyle, phosphate acide de 2,3-dibromopropyle, phosphate acide de 2,3-dichloropropyle, phosphate acide de cyclohexyle, phosphate acide de phényle, phosphate acide d'o-tolyle, phosphate acide de 2,3-xylyle, phosphate acide de p-cuménylé, phosphate acide de mésityle, phosphate acide de 1-naphtyle, phosphate acide de 2-naphtyle, phosphate acide de 1-anthryle, phosphate acide de benzyle, phosphate acide de phénéthyle, phosphate acide de styryle, phosphate acide de cinnamyle, phosphate acide de trityle, phosphate de phényle et de méthyle, phosphate de phényle et d'éthyle, phosphate de phényle et de n-propyle, phosphate de phényle et de n-butyle, phosphate de phényle et de n-octyle, phosphate de phényle et de lauryle, phosphate de phényle et de cyclohexyle, phosphate de phényle et de 2,3-xylyle, phosphate de cyclohexyle et de stéaryle, phosphate de cyclohexyle et de cétyle, phosphate de diméthyle, phosphate de diéthyle, phosphate de di-n-propyle, phosphate de di-n-butyle, phosphate de di-n-hexyle, phosphate de bis(2-éthylhexyle), phosphate de di-n-décyle, phosphate de dilauryle, phosphate de dimyristyle, phosphate de dicétyle, phosphate de distéaryle, phosphate de dibéhényle, phosphate de diphényle, phosphate de dicyclohexyle, phosphate de di-o-tolyle, phosphate de bis(diphénylméthyle), phosphate de bis(triphénylméthyle), phosphate de bis(2,3-xylyle), phosphate de dibenzyle et phosphate de bis(1-naphtyle).

Les métaux des sels des esters acides d'acide phosphorique sont le sodium, le potassium, le lithium, le calcium, le zinc, le zirconium, l'aluminium, le magnésium, le nickel, le cobalt, l'étain, le cuivre, le fer, le vanadium, le titane, le plomb, le molybdène, etc. Ces sels métalliques d'esters des acides d'acide phosphoriques peuvent être préparés par diverses techniques,

par exemple un procédé dans lequel on fait réagir des esters acides d'acide phosphorique avec un oxyde ou hydroxyde du métal désiré et un procédé de double décomposition, dans lequel on utilise des sels alcalins d'esters acides d'acide phosphorique et des chlorures des métaux préférés.

Le composant (C), c'est-à-dire le composé choisi parmi les alcools, les esters, les cétones, les éthers, les amides d'acides et les acides carboxyliques, est expliqué ci-après plus en détail.

Les alcools comprennent les monoalcools aliphatiques en C_4-C_{31}, les monoalcools alicycliques en C_5-C_{10}, les monoalcools aromatiques en C_7-C_9, les polyalcools en C_2-C_6 et ayant 2 à 5 groupes hydroxy, les polyéthylèneglycols ayant un poids moléculaire de 200 à 20 000 et les alcools de la série des sucres. Des exemples préférés sont indiqués ci-dessous :
alcool n-hexylique, alcool n-octylique, alcool n-nonylique, alcool n-décylique, alcool n-laurylique, alcool n-myristylique, alcool n-cétylique, alcool n-stéarylique, alcool n-éicosylique, alcool n-docosylique, alcool n-mélissylique, alcool isocétylique, alcool isostéarylique, alcool isodocosylique, alcool oléylique, alcool cyclohexylique, alcool cyclopentylique, alcool benzylique, alcool cinnamylique, triéthylèneglycol, polyéthylèneglycol d'un poids moléculaire de 6 000 à 20 000, propylèneglycol, hexylèneglycol, cyclohexane-1,4-diol, triméthylolpropane, 1,2,6-hexanetriol, pentaérythritol, mannitol, etc.

Les esters comprennent les esters d'acides monocarboxyliques en C_2-C_{22} de monoalcools aliphatiques en C_1-C_{22}, de phénols en C_6-C_{18} ou de polyalcools en C_2-C_6 et ayant 2 à 5 groupes hydroxyle; les esters d'acides polycarboxyliques en C_2-C_{12} et ayant 2 à 4 groupes carboxyle de monoalcools C_1-C_{22}; les esters d'acides sulfoniques aromatiques en C_8-C_{24}; les esters d'acides sulfoniques aliphatiques en C_8-C_{20}; et les triesters d'acide phosphorique de monoalcools aliphatiques en C_2-C_{18} ou de phénols en C_6-C_{15}.

Des exemples préférés d'esters d'acides monocarboxyliques sont indiqués ci-dessous :
acétate d'octyle, propionate de butyle, propionate d'octyle, propionate de phényle, caproate d'amyle, caprylate d'éthyle, caprate

d'éthyle, caprate d'octyle, laurate d'éthyle, laurate de butyle, laurate d'hexyle, laurate d'octyle, laurate de dodécyle, laurate de myristyle, laurate de stéaryle, myristate de méthyle, myristate de butyle, myristate d'hexyle, myristate d'octyle, myristate de lauryle, myristate de cétyle, myristate de stéaryle, palmitate de butyle, palmitate d'hexyle, palmitate d'octyle, palmitate de dodécyle, palmitate de myristyle, palmitate de cétyle, palmitate de stéaryle, stéarate de méthyle, stéarate de butyle, stéarate d'hexyle, stéarate d'octyle, stéarate de lauryle, stéarate de myristyle, stéarate de cétyle, stéarate de stéaryle, béhénate de propyle, béhénate de butyle, benzoate d'éthyle, benzoate de butyle, benzoate d'amyle, benzoate de phényle, oléate de méthyle, oléate de butyle, triglycéride d'acide 12-hydroxystéarique, 12-hydroxystéarate de méthyle, huile de ricin, etc.

Des exemples préférés d'esters d'acides polycarboxyliques sont indiqués ci-dessous :

oxalate de dibutyle, malonate de diéthyle, malonate de dibutyle, tartrate de dibutyle, sébaçate de dibutyle, phtalate de diméthyle, phtalate de dibutyle, phtalate de dioctyle, maléate de diéthyle, maléate de dibutyle, citrate de tristéaryle, etc.

Des exemples préférés d'esters d'acides sulfoniques aromatiques et d'esters d'acides sulfoniques aliphatiques sont indiqués ci-dessous :

benzènesulfonate d'éthyle, benzènesulfonate de propyle, toluènesulfonate de propyle, toluènesulfonate de butyle, benzènesulfonate de phényle, toluènesulfonate de phényle, dodécylbenzènesulfonate de phényle, naphtalènesulfonate de butyle, octylsulfonate de butyle, dodécylsulfonate de butyle, dodécylsulfonate d'octyle, etc.

Des exemples préférés de triesters d'acide phosphorique sont indiqués ci-dessous :

phosphate de tributyle, phosphate de tristéaryle, phosphate de diphényle et de monocrésyle, phosphate de tricrésyle, phosphate de triphényle, phosphate de diphényle et de décyle, phosphate de diphényle et de 2-éthylhexyle, phosphate de tris(2-chloroéthyle), phosphate de tris(2,3-dibromopropyle), phosphate de tristéaryle, etc.

Les cétones comprennent les cétones aliphatiques en C_5-C_{35} et les cétones aromatiques en C_8-C_{15}. Des exemples

préférés sont indiqués ci-dessous :
éthylbutylcétone, méthylhexylcétone, oxyde de mésityle, cyclohexanone, acétophénone, propiophénone, benzophénone, 2,4-pentanedione, acétonylacétone, diacétonealcool, cire de cétone, stéarone, etc.

Les éthers comprennent les éthers aliphatiques en C_8-C_{36} et les éthers aromatiques en C_{12}-C_{20}. Des exemples préférés de ces éthers sont indiqués ci-dessous :
éther hexylique, éther myristylique, éther laurylique, éther stéarylique, éther phénylique, éther isopropylbenzylique, diéther phénylique d'éthylèneglycol, diéther éthylique de diéthylèneglycol, etc.

Les amides d'acides comprennent les amides d'acides gras en C_2-C_{22} et leurs dérivés N-alkyl-substitués. Des exemples préférés de ces composés sont indiqués ci-dessous :
acétamide, propionamide, capronamide, caprylamide, capramide, lauramide, myristamide, palmitamide, stéaramide, béhénamide, érucamide, N-éthylpalmitamide, N-butylmyristamide, N-butyloléamide, etc.

Les acides carboxyliques comprennent les acides monocarboxyliques aliphatiques en C_6-C_{22}, les acides polycarboxyliques aliphatiques en C_3-C_{12}, les acides monocarboxyliques aromatiques en C_7-C_{11} et les acides polycarboxyliques aromatiques en C_8-C_{14}. Des exemples préférés de ces acides carboxyliques sont indiqués ci-dessous :
acide caproïque, acide caprylique, acide caprique, acide laurique, acide myristique, acide palmitique, acide stéarique, acide béhénique, acide oléique, acide élaïdique, acide linoléique, acide linolénique, acide hydroxypropionique, acide ricinoléique, acide 12-hydroxystéarique, acide pyruvique, acide malonique, acide succinique, acide adipique, acide sébacique, acide malique, acide maléique, acide fumarique, acide naphténique, acide benzoïque, acide toluique, acide phénylacétique, acide p-tert-butylbenzoïque, acide cinnamique, acide bromobenzoïque, acide mandélique, acide α-résorcylique, acide β-résorcylique, acide γ-résorcylique, acide gallique, acide hydroxynaphtoïque, acide phtalique, acide trimellitique, acide pyromellitique, etc.

Comme on l'a indiqué précédemment, plusieurs des substances thermochroïques réversibles de l'invention sont liquides

à la température ambiante ou deviennent liquides par chauffage en vue de provoquer un métachroïsme. Cet inconvénient (le fait que la substance soit liquide ou le devienne par chauffage) peut être éliminé en enfermant la composition dans des microcapsules par des techniques connues de microencapsulation. Donc, la substance thermochroïque microencapsulée devient plus intéressante.

Un autre avantage est que, même si l'on place au voisinage l'une de l'autre des substances thermochroïques différentes subissant un métachroïsme à des températures différentes, formant des couleurs différentes, elles conservent leur aptitude à présenter indépendamment le méthachroïsme. Ceci est expliqué ci-après en détail.

Lorsque l'on utilise deux substances thermochroïques, (1) une substance thermochroïque qui passe de l'incolore au vert à 10°C et (2) une substance thermochroïque qui passe de l'incolore au rouge à 30°C, si l'on mélange simplement les deux substances, la substance résultante vire au noir au-dessus de températures de 10 à 30°C. Ceci indique que la sensibilité de coloration/décoloration est mauvaise. Par contre, si les substances thermochroïques (1) et (2) sont incorporées dans des microcapsules ayant une dimension de 30 μ ou moins et sont ensuite mélangées ensemble, la substance résultante est incolore à 10°C ou au-dessous, vire au vert à 10-30°C et vire du vert au noir à 30°C ou au-dessus. Lorsque l'on refroidit la substance résultante à partir de 30°C ou au-dessus, elle vire du noir au vert et ensuite du vert à l'incolore.

On peut obtenir des changements de couleur plus compliqués en utilisant le principe ci-dessus. En outre, le changement est très sensible. Ceci est dû au fait que les substances thermochroïques microencapsulées agissent indépendamment. De plus, comme les substances thermochroïques sont protégées par les parois des capsules, même si elles sont mises en contact l'une avec l'autre ou avec d'autres substances de réactivité élevée, leurs propriétés thermochroïques ne sont pas altérées. Donc, leur domaine d'application est fortement élargi. Par exemple, même si elles sont mises en contact avec des substances chimiquement actives, par exemple des substances acides, des substances alcalines et des peroxydes,

il ne se produit pas de réduction de leurs performances thermochroïques.

La microencapsulation peut être effectuée par n'importe quelle technique classique, telle qu'un procédé de polymérisation à l'interface, comme décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 429 827 et 3 167 602, et un procédé de polymérisation in situ, comme décrit dans le brevet britannique 989 264 et un procédé "à l'orifice", comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 015 128, un procédé de coacervation utilisant un système en solution aqueuse, comme décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 800 457 et 3 116 206, un procédé de coacervation utilisant un système en solution dans un solvant organique, comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 173 872, un procédé "à la dispersion fusible", comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 161 602, un procédé "d'enduction en suspension dans l'air", comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 202 533, un procédé de séchage par pulvérisation, comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 016 308, etc. Ces techniques classiques peuvent être choisies de manière appropriée selon l'application pour laquelle la substance thermochroïque est utilisée.

Les microcapsules utilisées dans la présente invention ont une dimension de 30 µ ou moins, de préférence de 2 à 30 µ, et mieux encore de 5 à 15 µ.

Si on le désire, on peut utiliser la substance thermochroïque et la substance thermochroïque microencapsulée en combinaison avec des substances telles que polymères, antioxydants, agents antivieillissement, absorbeurs d'UV, auxiliaires de dissolution et diluants.

L'utilisation de la substance thermochroïque ou de la substance thermochroïque microencapsulée en combinaison avec les polymères est expliquée ci-dessus.

Les substances thermochroïques ou les microcapsules contenant les substances thermochroïques peuvent être ajoutées de manière homogène à des polymères sans détérioration de leurs carac-

téristiques intrinsèques en vue de préparer des compositions polymères thermochroïques réversibles. Autrement dit, on peut obtenir des polymères thermochroïques réversibles thermoplastiques par fusion à la chaleur de polymères thermoplastiques et malaxage homogène. Cependant, les polymères thermodurcissables peuvent être mélangés de manière homogène et ensuite polymérisés avec un durcisseur, un catalyseur, la chaleur, etc. pour obtenir des polymères thermochroïques réversible thermodurcissables.

Ces polymères peuvent être mis sous la forme désirée douée de métachroïsme, par exemple sous forme de blocs, de films, de filaments, de fines particules, d'élastomères caoutchouteux ou de liquides.

Ces polymères sont expliqués ci-après plus en détail.

(1) L'incorporation uniforme de la substance thermochroïque dans le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle, les polyester insaturés, les résines époxydiques, les résines acryliques, les polyuréthannes, etc. donne un bloc translucide ou transparent doué de métachroïsme.

(2) L'incorporation uniforme de la substance thermochroïque dans le polyéthylène, le chlorure de polyvinylidène les ionomères, etc. donne un film doué de métachroïsme.

(3) Lorsque l'on mélange uniformément une substance thermochroïque avec le polypropylène, un polyamide, ou analogue, on obtient un filament doué de métachroïsme.

(4) Lorsque l'on mélange uniformément la substance thermochroïque avec le polyéthylène, le polyvinylacétal ou analogue, on obtient de fines particules douées de métachroïsme.

(5) On obtient un élastomère caoutchouteux doué de métachroïsme en mélangeant uniformément la substance thermochroïque avec le caoutchouc butyle, le polyisobutylène, un copolymère éthylène-propylène, etc.

(6) On obtient un liquide doué de métachroïsme en mélangeant uniformément la substance thermochroïque avec le polybutène, le polyisobutylène, etc.

La substance sous les formes décrites ci-dessus peut être utilisée pour le moulage, la formation de films, le filage, l'enduction, le collage, etc.

Lorsque l'on incorpore la substance thermochroïque dans le polymère, la quantité de la substance thermochroïque nécessaire pour donner les propriétés thermochroïques désirées peut varier dans une large gamme. La quantité varie essentiellement selon le type de polymère et l'utilisation du polymère.

Pour obtenir les caractéristiques désirées, il suffit que la quantité de la substance thermochroïque ajoutée soit d'environ 0,1 à environ 40% en poids, par rapport au poids de la composition polymère, de préférence d'environ 0,5 à environ 20% en poids. En outre, on peut ajouter des additifs appropriés à la composition de l'invention pour améliorer la composition polymère. Des exemples caractéristiques de ces additifs comprennent des antioxydants, absorbeurs d'UV, charges inorganiques, pigments, lubrifiants, plastifiants, agents antistatiques et agents antibloquants.

Les polymères qui sont utilisés dans l'invention comprennent :

les résines d'hydrocarbures, par exemple polyéthylène, polypropylène, polybutène, polyisobutylène, polystyrène, résines coumarone-indène, résines terpéniques et copolymères éthylène-propylène;

les résines acryliques, par exemple polyacrylate de méthyle, polyacrylate d'éthyle, polyacrylate de butyle, polyméthacrylate de méthyle, polyméthacrylate d'éthyle et polyacrylonitrile;

les résines d'acétate de vinyle et leurs dérivés, par exemple polyvinylacétal, polyvinylbutyral, copolymères acétate de vinyle-chlorure de vinyle et copolymères acétate de vinyle-éthylène;

les résines halogénées, par exemple chlorure de polyvinyle, chlorure de polyvinylidène, polyéthylène chloré et polypropylène chloré;

les polymères à base de diènes, par exemple le caoutchouc synthétique à base de butadiène, le caoutchouc à base de chloroprène et le caoutchouc à base d'isoprène;

les résines de polyesters, par exemple résines alkydiques saturées, résines "Glyptal", résines téréphtaliques, résines de polyesters insaturés, résines allyliques et polycarbonates; et

les résines de polyamides, les résines de silicones, les éthers polyvinyliques, les résines de furanne, les résines époxydiques, les résines de polyuréthannes, les résines de mélamines, les résines de polyurées et les résines de méthaxylène.

Encres du type solidifiant par refroidissement (du type cire) :

cire de carnauba, cire de paraffine, cire microcristalline, etc.

Encres du type séchant par évaporation (du type résine/solvant) :

colophane, colophane d'acide maléique, gomme-laque, caséine, résines alkydiques, dérivés de cellulose, résines de pétrole, polyéthylène de bas poids moléculaire, polystyrène, chlorure de polyvinyle, acétate de polyvinyle, alcool polyvinylique, solvants pétroliers, solvants aromatiques, alcools, cétones, esters, eau, etc.

Encres du type séchant par perméation (résine/solvant pétrolier) :

colophane, dérivés de colophane, huile de machine, huile de broche kérosène, etc.

Encres du type séchant par gélation (du type émulsion) :

latex de copolymère vinylique, latex de caoutchouc synthétique, etc.

Entre du type séchant par gélation (du type résine/solvant) :

résines alkydiques, caoutchouc modifié, solvants pétroliers, etc.

Encres du type à polymérisation oxydante (du type huile siccative) :

huile de graines de lin polymérisée, huile de tung, huile de ricin déshydratée, huile d'oiticica, etc.

Encres du type à polymérisation oxydante (du type alkyde modifié par une huile) :

résines alkydiques modifiées par l'huile de soja, résines alkydiques modifiées par l'huile de noix de coco, résines alkydiques modifiées par l'huile de graines de lin, etc.

Encres du type thermodurcissable (du type résine thermodurcissable) :

résines époxydiques, résines d'amines, résines d'hydrocarbures insaturés du type à réaction thermique, etc.

Selon le type de la matière à imprimer, les résines peuvent n'être pas nécessaires. En appliquant ces encres d'impression par impression à la presse à copier, impression en creux, impression lithographique, impression à l'écran de soie (stencil), etc., on peut

préparer la matière imprimée désirée.

(2) On peut préparer des instruments d'écriture thermochroïques tels qu'un stylo à feutre, un stylo à bille et une matière colorante en utilisant une matière liquide qui est préparée en dissolvant ou en dispersant dans un solvant la substance thermochroïque ou la substance thermochroïque microencapsulée de l'invention. On peut également préparer des instruments d'écriture tels qu'une craie, un crayon pastel, un fusain et un crayon en utilisant une matière solide qui est préparée en solidifiant la substance thermochroïque ou la substance thermochroïque microencapsulée par l'utilisation d'un véhicule approprié. Dans la préparation de ces instruments d'écriture, les caractéristiques thermochroïques de la substance thermochroïque de l'invention ne sont absolument pas dégradées.

Ces instruments d'écriture thermochroïques peuvent être utilisés pour écrire des lettres, des chiffres, des dessins, etc. sur du papier, du papier synthétique, des films plastiques, de l'étoffe, des plaques métalliques et des plaques de bois. Ces lettres, chiffres et dessins forment une variété de couleurs lorsque la température change. Donc, les matières d'écriture thermochroïques peuvent être utilisées dans des applications où l'agrément, l'amusement ou les effets magiques provoqués par la variation de couleurs sont appréciés. On peut également les utiliser comme instruments d'écriture indiquant la température.

Lorsque l'on prépare des encres d'écriture pour l'utilisation dans les instruments d'écriture décrits ci-dessus, on peut faire varier dans de larges gammes la quantité de la substance thermochroïque ajoutée et elle dépend du type du véhicule d'encre et de l'utilisation de l'instrument d'écriture. Il suffit ordinairement d'ajouter une quantité de la substance thermochroïque d'environ 1 à environ 50% en poids par rapport au poids total de l'encre d'imprimerie, les propriétés thermochroïques désirées étant sensiblement obtenues dans cette gamme.

Les véhicules qui sont utilisés pour la préparation des instruments d'écriture solides comprennent les n-paraffines, les isoparaffines, le dibenzylbenzène, le terphényle, l'amide stéarique, les savons métalliques, la cire de carnauba, la cire

d'abeilles, la cire du Japon, la cire blanche du Japon, la cire d'insectes, la cire de lignite et divers composés polymères.

Cependant, lorsque le composant (C) est l'alcool docosylique, l'alcool eicosylique, l'alcool stéarylique, l'alcool cétylique, le polyéthylèneglycol (poids moléculaire de 6 000 à 20 000), etc., l'utilisation d'un véhicule peut être inutile.

Les solvants organiques qui sont utilisés pour dissoudre ou disperser les trois composants décrits ci-dessus comprennent l'alcool éthylique, l'alcool propylique, l'alcool butylique, l'alcool octylique, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le phtalate de dibutyle, l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, le toluène, le xylène, le triéthylèneglycol, l'hexylèneglycol et l'éther monoéthylique d'éthylèneglycol.

Dans certains cas, le solvant n'est pas nécessaire lorsque le composant (C) est l'alcool octylique, l'alcool isocétylique, l'alcool isostéarylique, l'alcool benzylique, l'hexylèneglycol, le phtalate de dibutyle, le butyrate d'isoamyle, le cyclohexane, l'éther diisoamylique, etc.

Dans les instruments d'écriture solides, les instruments d'écriture du type marqueur à feutre, etc., on peut ajouter des liants pour améliorer l'écriture. Ces liants comprennent l'éthylcellulose, la nitrocellulose, l'acétate de polyvinyle, le polyvinylbutyral, les copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle, les polyacrylates, les résines de cétones, les résines de pétrole, les résines d'indène, les résines de terpène et les résines d'esters de colophane.

En outre, pour améliorer l'écriture, on peut ajouter les additifs ordinairement utilisés dans ce domaine, qui comprennent les antioxydants, les absorbeurs d'UV, les stabilisants thermiques, les lubrifiants et les agents de renforcement.

(3) On peut préparer des peintures thermochroïques en dissolvant ou dispersant les substances thermochroïques ou les substances thermochroïques microencapsulées de l'invention dans des véhicules de peintures. Ces peintures thermochroïques peuvent être appliquées sur le papier, le papier synthétique, les matières plastiques, l'étoffe, les métaux, la porcelaine, le verre

et le bois. Les surfaces ainsi revêtues forment une variété de couleurs lorsque la température change. Les peintures thermochroïques peuvent donc être utilisées dans des domaines ou l'agrément, l'amusement ou les effets magiques provoqués par le changement de couleurs sont appréciés. En outre, on peut les utiliser comme revêtements pour indiquer la température.

Comme décrit ci-dessus, la substance thermochroïque ou la substance thermochroïque microencapsulée de l'invention est dissoute ou dispersée dans un véhicule comprenant une résine naturelle, une résine naturelle modifiée, une résine synthétique, un solvant, etc. pour préparer la peinture thermochroïque. On peut faire varier dans de larges gammes la quantité de la substance thermochroïque utilisée dans la préparation de la peinture thermochroïque, bien qu'elle varie selon le type du véhicule et le domaine d'utilisation. La quantité de la substance thermochroïque utilisée est ordinairement d'environ 1 à environ 50% en poids par rapport au poids total de la peinture, de préférence d'environ 5 à 40% en poids.

On peut ajouter à la peinture thermochroïque les additifs classiques habituellement utilisés pour améliorer les peintures classiques. Ces additifs comprennent les plastifiants, siccatifs, agents conférant l'adhésivité, absorbeurs d'ultraviolets et agents nivelants.

La composition du véhicule de peinture utilisée selon l'invention est expliquée ci-après.

Les résines qui peuvent être utilisées comprennent les résines alkydiques modifiées, les résines de polyesters insaturés, les résines phénoliques, les résines époxydiques, les résines de polyuréthannes, les résines de cellulose, les résines d'hydrocarbures, les résines d'acétate de vinyle, les résines de butyral, les résines de chlorure de vinyle, les résines de copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle, les résines acryliques, les caoutchoucs naturels ou synthétiques, les émulsions, par exemple émulsions d'acétate de polyvinyle, latex styrène-butadiène, émulsions acryliques, émulsions styrène-acryliques, les résines solubles dans l'eau, par exemple alcool polyvinylique, éther polyvinylméthylique, les aminorésines solubles dans l'eau, les résines acryliques solubles dans l'eau, la gomme-laque soluble dans les

solutions aqueuses d'alcali, la zéine, la caséine et les résines copolymères styrène-acide maléique.

Les solvants qui peuvent être utilisés comprennent les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures halogénés, les alcools, les cétones, les esters, les éthers, les éthers-alcools, les cétones-alcools, les cétones-éthers, les cétones-esters, les éthers-esters et l'eau.

Ces composés peuvent être utilisés seuls ou en combinaison entre eux, selon l'application dans laquelle on utilise le véhicule de peinture résultant.

Comme décrit ci-dessus, on prépare la peinture thermochroïque en choisissant convenablement le véhicule selon le type de la substance thermochroïque et l'utilisation de la peinture thermochroïque. La peinture thermochroïque ainsi préparée peut être appliquée par diverses techniques, par exemple enduction à la brosse, enduction par pulvérisation à froid, enduction par pulvérisation à chaud, enduction par trempage, enduction par écoulement, enduction au rouleau et enduction par écoulement sur rideau, pour produire l'article revêtu désiré.

(4) On peut préparer des feuilles thermochroïques par laminage d'une couche thermochroïque contenant la substance thermochroïque ou la substance thermochroïque microencapsulée de l'invention sur une matière de dossier et, si on le désire, en appliquant une couche protectrice sur la couche thermochroïque. Ces feuilles thermochroïques peuvent être utilisées comme matériaux domestiques ordinaires ou matériaux industriels avec ou sans l'application de traitements supplémentaires.

Pour produire la structure stratifiée ci-dessus, comprenant la couche thermochroïque contenant la substance thermochroïque de l'invention, la matière de dossier et la couche protectrice, il est nécessaire de faire coller la substance thermochroïque sur la matière de dossier par une technique convenable.

Cette stratification peut être effectuée, par exemple, par un procédé dans lequel on ajoute la substance thermochroïque ou la substance thermochroïque microencapsulée de l'invention à une substance polymère. Le mélange résultant est mis sous

forme d'un film, filament ou analogue, et le film, filament ou analogue est ensuite pressé à chaud sur la matière de dossier ou bien stratifié sur la matière de dossier en utilisant un liant convenable, par exemple une résine naturelle, une résine synthétique ou une cire. On peut aussi, pour préparer le stratifié, enduire la matière de dossier avec une peinture contenant la substance thermochroïque ou la substance thermochroïque microencapsulée de l'invention. On peut aussi utiliser des techniques de doublage, telles que trempage en écoulement.

On peut également préparer la couche thermochroïque en dissolvant ou dispersant la substance thermochroïque ou la substance thermochroïque microencapsulée de l'invention dans un véhicule d'encre d'impression pour préparer une encre d'impression et ensuite en appliquant l'encre d'impression ainsi préparée par des techniques appropriées, telles qu'impression à la presse à copier, impression en creux, impression lithographique, impression à l'écran de soie, etc.

En ce qui concerne le polymère thermochroïque, la substance thermochroïque et l'encre d'impression thermochroïque, tels qu'on les utilise ici, les buts recherchés peuvent être obtenus en utilisant l'invention décrite ci-dessus.

Les matières de dossier qui peuvent être utilisées comprennent le papier, l'étoffe, les matières plastiques, le bois, le verre, la porcelaine, la pierre, le métal, etc. Elles agissent comme support de la couche thermochroïque et de la couche protectrice et peuvent comporter des décorations telles que dessins, images, photographie et des traits, tels que des chiffres et des lettres.

En outre, selon l'application à laquelle est destinée la feuille thermochroïque, on peut munir la matière de dossier d'une couche adhésive ou appliquer un doublage métallique, un dépôt de métal ou analogue sur la matière de dossier.

La couche protectrice est de manière caractéristique un film de polyéthylène, de polypropylène, de polystyrène, de copolymères styrène-butadiène, de polyesters, de chlorure de polyvinyle, d'acétate de polyvinyle, de polyvinylbutyral, de polyacrylates, d'éthers polyvinyliques, d'alcool polyvinylique, de nitrocellulose,

d'éthylcellulose, d'hydroxypropylcellulose, d'acétylcellulose, d'amidon, de caséine, etc. Selon l'application de la feuille thermochroïque, elle peut être soit transparente ou translucide, soit opaque ou colorée. La couche protectrice peut être soudée à chaud directement ou après impression ou enduction avec une encre d'impression, peinture, ou analogue, de manière classique. En outre, la couche protectrice peut être munie d'irrégularités pour produire une source d'amusement visuel. L'addition à la couche protectrice d'additifs tels qu'absorbeurs d'UV, antioxydants, agents antivieillissement, etc. donne non seulement une protection physique de la couche thermochroïque, mais également une stabilisation de la résistance aux intempéries, etc. de la couche thermochroïque. En outre, comme dans le cas de la matière de dossier, la couche protectrice peut être munie de décorations, telles que dessins, images et photographies, et de traits, tels que des chiffres et des lettres.

Comme décrit ci-dessus, la couche thermochroïque et la matière de dossier sont laminées l'une sur l'autre avec utilisation d'une colle convenable et, si on le désire, la couche protectrice est appliquée sur la surface de la couche thermochroïque pour préparer la feuille thermochroïque.

La feuille thermochroïque présente un métachroïsme net et réversible à n'importe quelle température comprise entre -50 et 120°C, puisqu'elle contient la couche thermochroïque ayant les caractéristiques décrites ci-dessus. Donc, lorsqu'on l'utilise en combinaison avec des substances non thermochroïques, la feuille thermochroïque peut être utilisée comme une matière commercialement intéressante ayant des caractéristiques telles que l'indication de température et l'information concernant la température, la décoration, la curiosité et la transmission ou l'arrêt de la lumière.

(5) Les matières d'emballage thermochroïques sont préparées en retenant la substance thermochroïque ou une combinaison de la substance thermochroïque et d'additifs, comme décrit ci-dessus, avec un milieu convenable dans un matériau d'emballage ayant au moins une zone transparente partielle. En outre, la matière d'emballage thermochroïque peut être préparée en retenant un milieu dans

une matière d'emballage contenant la substance thermochroïque ou une combinaison de la substance thermochroïque et d'autres substances telles que décrites ci-dessus.

En outre, les deux techniques ci-dessus peuvent être utilisées en combinaison l'une avec l'autre. Fondamentalement, on peut les classer dans les cinq groupes suivants :

(1) une matière d'emballage thermochroïque dans laquelle une substance thermochroïque liquide ou solide est maintenur dans une matière d'emballage;

(2) une matière d'emballage thermochroïque dans laquelle un milieu est retenu dans une matière d'emballage et une substance thermochroïque liquide ou solide flotte ou est fixée dans le milieu;

(3) une matière d'emballage thermochroïque dans laquelle un premier milieu est retenu dans une matière d'emballage et on fait floter ou on fixe dans le premier milieu un mélange préparé par dissolution ou dispersion d'une substance thermochroïque dans un second milieu non capable de dissoudre le premier milieu;

(4) une matière d'emballage thermochroïque contenant une substance thermochroïque, dans laquelle un milieu, par exemple un gaz, un liquide ou un solide, est retenu dans la matière d'emballage;

(5) une matière d'emballage thermochroïque dans laquelle un premier milieu est retenu dans une matière d'emballage contenant une substance thermochroïque, et un mélange préparé par dissolution ou dispersion d'une substance thermochroïque dans un second milieu non capable de dissoudre le premier milieu fotte ou est fixé dans le premier milieu.

Ces matières d'emballage thermochroïques peuvent indiquer la température du milieu qu'elles contiennent sans détérioration des propriétés thermochroïques de la substance thermochroïque, elles forment diverses couleurs selon les changements de température et transmettent ou arrêtent la lumière. En utilisant ces caractéristiques, on peut les utiliser dans diverses applications.

L'invention est maintenant décrite en détail en référence aux exemples ci-après donnés à titre purement illustratif et qui ne limitent pas le cadre et l'esprit de l'invention.

Les exemples 1 à 204 concernent des substances thermochroïques. Un procédé fondamental de production des substances thermochroïques indiquées dans les exemples est le suivant :

On mélange les composants (A), (B) et (C) et, dans certains cas, on y ajoute des additifs. On dissout le mélange résultant ou on le fait fondre par chauffage à environ 80 à 100°C pour le rendre uniforme et, par refroidissement du mélange à la température ambiante, on obtient la substance thermochroïque.

Les compositions et les caractéristiques des substances thermochroïques sont indiquées dans le tableau 1 ci-après.

Les termes et symboles utilisés dans le tableau 1 sont les suivants :

Température de coloration/décoloration et couleur

Couleur au-dessous de la température de coloration/ décoloration	Température de coloration/ décoloration (°C) $\rightleftharpoons$	Couleur au-dessus de la température de coloration/ décoloration

Le signe ($\rightleftharpoons$) indique que la coloration/ décoloration est réversible.

Chiffres entre parenthèses

Quantité du composant (g)

Composant (A)

Composé organique chromatique donneur d'électrons.

Composant (B)

Un ou plusieurs monoesters ou diesters d'acide phosphorique et leurs sels métalliques.

Composant (C)

Un ou plusieurs alcools, esters, cétones, éthers, amides d'acides et acides carboxyliques.

Symboles

CVL	lactone du violet cristal
CF-V	3-diéthylamino-6-méthyl-7-chlorofluorane
CF-P	3-diéthylamino-7,8-benzofluorane
CF-R	3-diéthylaminofluorane -ω-2-chlorophénylimidolactame

CF-G	3-diéthylamino-5-méthyl-7-dibenzylaminofluorane
CF-O	3-chloro-6-cyclohexylaminofluorane
CF-RR	2'-dibenzylamino-3'-méthyl-6'-diéthylamino-spiro[isobenzofuranne-1(3H),9'-[9H]xanthène]-3-one
CF-HR	2'-chloro-6'-diéthylamino-spiro[isobenzofuranne-1(3H),9'-[9H]xanthène]-3-one
CF-IR	3,3-bis(1-éthyl-2-méthyl-1H-indole-3-yl)-1(3H)-isobenzofurannone
CF-1014	3'-(diéthylamino)-6',8'-diméthyl-spiro[isobenzofuranne-1(3H),9'-[9H]xanthène]-3-one
CF-502P	3-(1-éthyl-2-méthyl-1H-incole-3-yl)-3-(4-diéthylaminophényl)-1(3H)-isobenzofurannone
CF-40P	3,3-bis(1-butyl-2-méthyl-1H-indole-3-yl)-1(3H)-isobenzofurannone
CF-T-121	2'-[(4-n-butylphényl)amino]-3'-méthyl-6'-diéthylamino-spiro[isobenzofuranne-1(3H), 9'-[9H]xanthène]-3-one
CF-T-125	2'-(cyclohexylamino)-6'-(diéthylamino)-spiro[isobenzofuranne-1(3H),9'-[9H]xanthène]-3-one
CF-T-126	6'-(diéthylamino)-2'-(N-cyclohexyl, N-benzylamino)-spiro-[isobenzofuranne-1(3H),9'-[9H]-xanthène]-3-one
CF-T-140	composé leuco capable de former une couleur brun clair par cession d'électron à un accepteur
CF-T-150	6'-(cyclohexylméthylamino)-3'-méthyl-2'-anilino-spiro-[isobenzofuranne-1(3H),9'-[9H]xanthène]-3-one
CF-P-3	3'-amino-6'-méthyl-spiro[isobenzofuranne-1(3H),9'-[9H]-xanthène]-3-one
CF-P-5	3'-cyclohexylamino-7'-méthyl-spiro[isobenzofuranne-1(3H),-9'-[9H]xanthène]-3-one
CF-P-6	2'-[4-diméthylaminophényl(diméthylamino)-méthylamino-4'-méthyl-6'-(diéthylamino)-spiro[isobenzofuranne-1(3H),9'-[9H]xanthène]-3-one
CF-P-8	4,5,6,7-tétrachloro-3',6'-bis[N-méthyl-4-(n-butyl)-anilino]-spiro[isobenzofuranne-1(3H),9'-[9H]xanthène]-3-one
CF-P-9	3'-[(4-phénylamino)phénylamino]-spiro[56H-benzo[α]xanthène-56, 1'(3'H)-isobenzofuranne]-3-one

CF-P-10	3'-(4-éthoxyanilino)-spiro[56H-benzo[α]xanthène-56, 1'(3'H)-isobenzofuranne)-3-one
CF-P-12	2'-morpholino-6'-(1-pyrrolidinyl)-spiro[isobenzofuranne-1(3H),9'-[9H]xanthène]-3-one
CF-P-13	composé leuco capable de former une couleur brun clair par cession d'électron à un accepteur
CF-P-180	composé leuco capable de former une couleur noire par cession d'électron à un accepteur
LBT 1812	sel du Mg du phosphate acide de stéaryle
LBT 1820	sel de Ca du phosphate acide de stéaryle
LBT 1830	sel de Zn du phosphate acide de stéaryle
MC-410	phosphate acide d'éther d'alkyle de polyoxyéthylène
RE-610	phosphate acide d'éther d'alkylphénol de polyoxy-éthylène
UV 328	2-(2'-hydroxy-3',5'-diisoamylphényl)-benzotriazole
UV 327	2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzo-triazole
UV PS	2-(2'-hydroxy-5'-tert-butylphényl)benzotriazole
UV 110	2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone
UV 103	2-hydroxy-4-dodécyloxybenzophénone
UV 612 NH	2,2-thio-bis(4-t-octylphénolate) de 2-éthylhexyl-amine-Ni(II)
UV N35	2-cyano-3,3-diphénylacrylate d'éthyle
TBS	salicylate de tert-butylphényle
WX	4,4'-thio-bis(6-tert-butyl-3-méthylphénol)
AO	thiodipropionate de dilauryle
MS	mélange d'isomères de triphényldiméthane
BOS	Solvent Blue n° 25 du Color Index
ASY-GRH	Solvent Yellow n° 61 du Color Index
Yellow GG	Pigment Yellow n° 17 du Color Index
Blue B2G	Pigment Blue n° 15:3 du Color Index
VFY 3107	Solvent Yellow n° 25 du Color Index

TABLEAU 1

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
1	CF-T-126 (1,0)	phosphate acide d'éthyle (20)	-	-	brun-rouge $\underset{}{\overset{41}{\rightleftharpoons}}$ noir
2	"	phosphate acide de n-butyle (20)	-	-	brun-rouge $\overset{43}{\rightleftharpoons}$ noir
3	"	phosphate acide de 2-éthyl-hexyle (20)	-	-	rouge $\overset{44}{\rightleftharpoons}$ noir
4	"	phosphate acide d'isodécyle (20)	-	-	rouge $\overset{45}{\rightleftharpoons}$ noir
5	"	phosphate acide de lauryle (20)	-	-	rouge $\overset{49}{\rightleftharpoons}$ noir
6	"	phosphate acide de myristyle (20)	-	-	rouge $\overset{58}{\rightleftharpoons}$ noir
7	"	phosphate acide de cétyle (20)	-	-	rouge $\overset{65}{\rightleftharpoons}$ noir
8	"	phosphate acide de stéaryle (20)	-	-	rouge $\overset{70}{\rightleftharpoons}$ noir
9	"	phosphate de dimyristyle (20)	-	-	rouge $\overset{45}{\rightleftharpoons}$ noir

TABLEAU 1 (suite 1)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
10	CF-T-126 (1,0)	phosphate de dicétyle (20)	-	-	rouge-noir $\overset{65}{\rightleftharpoons}$ noir-vert
11	"	phosphate de distéaryle (20)	-	-	incolore $\overset{72}{\rightleftharpoons}$ vert
12	"	phosphate de dibéhényle (20)	-	-	noir $\overset{73}{\rightleftharpoons}$ vert
13	CF-RR (1,0)	phosphate acide de lauryle (20)	-	-	rouge $\overset{49}{\rightleftharpoons}$ noir
14	"	phosphate acide de myristyle (20)	-	-	rouge $\overset{55}{\rightleftharpoons}$ noir
15	"	phosphate acide de cétyle (20)	-	-	rouge $\overset{59}{\rightleftharpoons}$ noir
16	"	phosphate acide de stéaryle (20)	-	-	rouge $\overset{70}{\rightleftharpoons}$ noir
17	"	phosphate de dimyristyle (20)	-	-	rouge $\overset{44}{\rightleftharpoons}$ noir
18	CF-502P (1,0)	phosphate acide de cétyle (20)	-	-	brun-jaune $\overset{53}{\rightleftharpoons}$ bleu
19	CVL (1,0)	phosphate acide de cétyle (20)	-	-	jaune clair $\overset{64}{\rightleftharpoons}$ bleu

2503729

TABLEAU 1 (suite 2)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
20	CF-T-126 (1,0)	phosphate acide de myristyle (10) phosphate acide de cétyle (10)	-	-	rouge $\overset{60}{\rightleftharpoons}$ noir
21	CVL (1,0)	phosphate acide de cétyle (10) phosphate acide de stéaryle (10)	-	-	jaune $\overset{63}{\rightleftharpoons}$ bleu
22	CF-T-126 (1,0)	LBT-1830 (20)	-	-	incolore $\overset{120}{\rightleftharpoons}$ vert
23	CF-RR (1,0)	phosphate acide de cétyle (25) LBT-1830 (50)	-	-	rouge $\overset{81}{\rightleftharpoons}$ noir
24	CF-T-126 (1,0)	phosphate acide de cétyle (20) LBT-1812 (10)	-	-	vermillon $\overset{78}{\rightleftharpoons}$ vert
25	CVL (1,0)	phosphate acide de cétyle (20) LBT-1830 (10)	-	-	jaune $\overset{56}{\rightleftharpoons}$ bleu
26	CVL (1,0)	phosphate acide de stéaryle (40) LBT-1830 (10)	-	-	jaune clair $\overset{78}{\rightleftharpoons}$ bleu

TABLEAU 1 (suite 3)

Exemple n°	Substances thermochroïques Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	Additif (g)	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
27	CVL (1,0)	phosphate acide de stéaryle (40) LBT-1812 (10)	-	-	jaune clair $\overset{75}{\rightleftharpoons}$ bleu
28	CF-RR (1,0)	phosphate de dilauryle (20)	-	-	rouge $\overset{36}{\rightleftharpoons}$ noir
29	"	phosphate de distéaryle (20)	-	-	rouge $\overset{70}{\rightleftharpoons}$ noir
30	"	phosphate de dibéhényle (20)	-	-	rouge $\overset{74}{\rightleftharpoons}$ noir
31	"	phosphate de dilauryle (10) phosphate de dimyristyle (10)	-	-	rouge $\overset{41}{\rightleftharpoons}$ noir
32	"	phosphate de dimyristyle (8) phosphate de distéaryle (12)	-	-	rouge $\overset{50}{\rightleftharpoons}$ noir
33	CF-502P (1,0)	phosphate de distéaryle (20)	-	-	jaune clair $\overset{72}{\rightleftharpoons}$ bleu

TABLEAU 1 (suite 4)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
34	CVL (1,0)	phosphate de distéaryle (20)	-	-	incolore $\underset{}{\overset{70}{\rightleftharpoons}}$ bleu
35	"	phosphate de dicétyle (15)	-	-	incolore $\underset{}{\overset{63}{\rightleftharpoons}}$ bleu
36	"	phosphate de dibéhényle (18)	-	-	incolore $\underset{}{\overset{72}{\rightleftharpoons}}$ bleu
37	CF-1014 (1,0)	phosphate acide de stéaryle (4,0)	alcool cétylique (20)	-	incolore $\underset{}{\overset{46}{\rightleftharpoons}}$ orangé
38	CF-G (1,0)	"	"	-	incolore $\underset{}{\overset{45}{\rightleftharpoons}}$ vert
39	CF-T-121 (1,0)	"	"	-	incolore $\underset{}{\overset{45}{\rightleftharpoons}}$ noir-vert
40	CF-T-150 (1,0)	"	"	-	incolore $\underset{}{\overset{45}{\rightleftharpoons}}$ noir
41	CF-RR (1,0)	"	"	-	incolore $\underset{}{\overset{45}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé
42	CF-T-126 (1,0)	"	"	-	incolore $\underset{}{\overset{45}{\rightleftharpoons}}$ vert
43	CF-T-125 (1,0)	"	"	-	vert clair $\underset{}{\overset{47}{\rightleftharpoons}}$ noir-vert
44	CF-40P (1,0)	"	"	-	incolore $\underset{}{\overset{46}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
45	CF-HR (1,0)	"	"	-	incolore $\underset{}{\overset{47}{\rightleftharpoons}}$ orangé

TABLEAU 1 (suite 5)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
46	CF-P (1,0)	phosphate acide de stéaryle (4,0)	alcool cétylique (20)	-	incolore $\underset{1}{\overset{46}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
47	CF-O (1,0)	"	"	-	incolore $\underset{1}{\overset{46}{\rightleftharpoons}}$ orangé
48	CF-P-5 (1,0)	"	"	-	incolore $\underset{1}{\overset{46}{\rightleftharpoons}}$ orangé
49	CF-V (1,0)	"	"	-	incolore $\underset{1}{\overset{46}{\rightleftharpoons}}$ vermillon
50	CF-IR (1,0)	"	"	-	incolore $\underset{1}{\overset{45}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
51	Rhodamine B-lactame (1,0)	"	"	-	rose profond $\underset{1}{\overset{43}{\rightleftharpoons}}$ incolore
52	CF-R (1,0)	"	alcool cétylique (100)	-	incolore $\underset{1}{\overset{45}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
53	CF-T-140 (1,0)	"	"	-	incolore $\underset{1}{\overset{45}{\rightleftharpoons}}$ brun
54	CF-P-180 (1,0)	"	"	-	incolore $\underset{1}{\overset{46}{\rightleftharpoons}}$ noir
55	CF-P-3 (1,0)	"	"	-	incolore $\underset{1}{\overset{47}{\rightleftharpoons}}$ jaune orangé
56	CF-P-6 (1,0)	"	"	-	brun $\underset{1}{\overset{47}{\rightleftharpoons}}$ vert foncé
57	CF-P-8 (1,0)	"	alcool cétylique (40)	-	incolore $\underset{1}{\overset{46}{\rightleftharpoons}}$ bleu

2503729

TABLEAU 1 (suite 6)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
58	CF-P-9 (1,0)	phosphate acide de stéaryle (4,0)	alcool cétylique (20)	-	incolore $\underset{}{\overset{47}{\rightleftharpoons}}$ bleu magenta
59	CF-P-10 (1,0)	"	"	-	incolore $\overset{47}{\rightleftharpoons}$ magenta
60	CF-P-12 (1,0)	"	"	-	incolore $\overset{47}{\rightleftharpoons}$ rouge
61	CF-P-13 (1,0)	"	"	-	incolore $\overset{46}{\rightleftharpoons}$ brun
62	CF-P (0,5) CF-O (0,5)	"	"	-	incolore $\overset{45}{\rightleftharpoons}$ rouge
63	CF-G (0,6) CF-P (0,4)	"	"	-	incolore $\overset{46}{\rightleftharpoons}$ noir
64	CF-T-126 (1,0)	phosphate acide de stéaryle (2,0)	alcool cétylique (50)	-	incolore $\overset{47}{\rightleftharpoons}$ vert
65	"	phosphate acide de cétyle (2,0)	"	-	incolore $\overset{48}{\rightleftharpoons}$ vert
66	"	phosphate acide de myristyle (2,0)	"	-	incolore $\overset{47}{\rightleftharpoons}$ vert
67	"	phosphate acide de lauryle (2,0)	"	-	vert $\overset{55}{\rightleftharpoons}$ incolore
68	"	phosphate acide d'isodécyle (2,0)	"	-	vert $\overset{49}{\rightleftharpoons}$ vert clair

TABLEAU 1 (suite 7)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
69	CF-T-126 (1,0)	phosphate acide de 2-éthylhexyle (2,0)	alcool cétylique (50)	-	vert $\underset{\rightarrow}{\overset{49}{\rightleftharpoons}}$ incolore
70	"	phosphate acide de n-butyle (2,0)	"	-	vert $\underset{\rightarrow}{\overset{50}{\rightleftharpoons}}$ incolore
71	"	phosphate de diphényle (2,0)	"	-	rouge $\underset{\rightarrow}{\overset{40}{\rightleftharpoons}}$ vert
72	CF-RR (1,0)	"	"	-	rouge $\underset{\rightarrow}{\overset{43}{\rightleftharpoons}}$ noir
73	CF-IR (1,0)	phosphate acide de myristyle (4,0)	"	-	incolore $\underset{\rightarrow}{\overset{34}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
74	"	phosphate acide de myristyle (2,0) phosphate acide de cétyle (2,0)	"	-	incolore $\underset{\rightarrow}{\overset{32}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
75	"	phosphate de dicyclohexyle (4,0)	alcool myristylique (50)	-	incolore $\underset{\rightarrow}{\overset{29}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
76	CF-T-126 (1,0)	LBT-1830 (2,0)	acide stéarique (20)	-	incolore $\underset{\rightarrow}{\overset{61}{\rightleftharpoons}}$ vert clair
77	CF-40P (1,0)	"	acide myristique (20)	-	incolore $\underset{\rightarrow}{\overset{48}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé

TABLEAU 1 (suite 8)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
78	CF-T-126 (1,0)	LBT-1820 (2,0)	acide laurique (20)	-	incolore $\underset{1}{\overset{34}{\rightleftharpoons}}$ vert clair
79	"	LBT-1812 (2,0)	acide stéarique (20)	-	incolore $\underset{1}{\overset{59}{\rightleftharpoons}}$ vert clair
80	CVL (1,0)	LBT-1830 (2,0)	acide stéarique (20)	-	incolore $\underset{1}{\overset{62}{\rightleftharpoons}}$ bleu clair
81	CF-P-5 (1,0)	"	"	-	incolore $\underset{1}{\overset{60}{\rightleftharpoons}}$ orangé
82	CF-P (1,0)	LBT-1820 (2,0)	"	-	rose clair $\underset{1}{\overset{45}{\rightleftharpoons}}$ incolore
83	CF-RR (1,0)	phosphate acide de 2,3-xylyle (2,0)	alcool cétylique (50)	-	incolore $\underset{1}{\overset{45}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé
84	CF-V (1,0)	phosphate de diphényle (3,0)	alcool stéarylique (50)	-	brun-rouge $\underset{1}{\overset{58}{\rightleftharpoons}}$ vert
85	CF-T-126 (1,0)	MC-410 (2,0)	alcool cétylique (50)	-	vert clair $\underset{1}{\overset{48}{\rightleftharpoons}}$ incolore
86	"	RE-610 (2,0)	"	-	vert clair $\underset{1}{\overset{50}{\rightleftharpoons}}$ incolore
87	"	phosphate acide de cyclohexyle (2,0)	"	-	vert clair $\underset{1}{\overset{50}{\rightleftharpoons}}$ incolore
88	CF-RR (1,0)	phosphate de dibéhényle (4,0)	alcool cétylique (20)	-	incolore $\underset{1}{\overset{50}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé

2503729

TABLEAU 1 (suite 9)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
89	CF-RR (1,0)	phosphate de distéaryle (4,0)	alcool cétylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{48}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé
90	"	phosphate de dicétyle (4,0)	"	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{47}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé
91	"	phosphate de dimyristyle (4,0)	"	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{46}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé
92	CF-G (1,0)	sel de cobalt du phosphate de dimyristyle (8,0)	alcool stéarylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{63}{\rightleftharpoons}}$ vert clair
93	CF-1014 (1,0)	phosphate acide de naphtyle (4,0)	alcool myristylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{30}{\rightleftharpoons}}$ jaune orangé
94	CF-121 (1,0)	phosphate acide de p-cuménylé (3,0)	alcool laurylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{12}{\rightleftharpoons}}$ noir vert
95	CF-IR (1,0)	phosphate acide de benzyle (4,0)	alcool béhénylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{72}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
96	CF-T-140 (1,0)	phosphate acide de o-tolyle (2,0)	alcool cétylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{49}{\rightleftharpoons}}$ brun
97	CF-T-126 (1,0)	phosphate acide de stéaryle (2,0)	alcool laurylique (50)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{15}{\rightleftharpoons}}$ vert

TABLEAU 1 (suite 10)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
98	CF-1014 (1,0)	phosphate acide de stéaryle (2,0)	alcool laurylique (40) alcool myristylique (10)	-	incolore $\underset{}{\overset{10}{\rightleftharpoons}}$ orangé
99	CF-G (1,0)	"	alcool laurylique (30) alcool myristylique (20)	-	incolore $\underset{}{\overset{14}{\rightleftharpoons}}$ vert
100	CF-T-121 (1,0)	"	alcool laurylique (20) alcool myristylique (30)	-	incolore $\underset{}{\overset{21}{\rightleftharpoons}}$ noir vert
101	CF-T-150 (1,0)	"	alcool laurylique (10) alcool myristylique (40)	-	incolore $\underset{}{\overset{25}{\rightleftharpoons}}$ noir
102	CF-RR (1,0)	"	alcool myristylique (50)	-	incolore $\underset{}{\overset{29}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé
103	CF-T-125 (1,0)	phosphate acide de stéaryle (2,0)	alcool myristylique (40) alcool cétylique (10)	-	vert clair $\underset{}{\overset{34}{\rightleftharpoons}}$ noir vert

2503729

TABLEAU 1 (suite 11)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
104	CF-40P (1,0)	phosphate acide de stéaryle (2,0)	alcool myristylique (30) alcool cétylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{37}{\rightarrow}}$ rouge rosé
105	CF-HR (1,0)	"	alcool myristylique (20) alcool cétylique (30)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{40}{\rightarrow}}$ orangé
106	CF-P-5 (1,0)	"	alcool myristylique (10) alcool cétylique (40)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{42}{\rightarrow}}$ orangé
107	CF-O (1,0)	"	alcool cétylique (50)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{47}{\rightarrow}}$ orangé
108	CF-P (1,0)	"	alcool cétylique (40) alcool stéarylique (10)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{47}{\rightarrow}}$ rouge rosé
109	CF-V (1,0)	"	alcool cétylique (30) alcool stéarylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{51}{\rightarrow}}$ vermillon

TABLEAU 1 (suite 12)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
110	CF-IR (1,0)	phosphate acide de stéaryle (2,0)	alcool cétylique (40) alcool stéarylique (10)	-	incolore $\underset{}{\overset{53}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
111	CF-1014 (1,0)	"	alcool stéarylique (50)	-	incolore $\underset{}{\overset{60}{\rightleftharpoons}}$ jaune orangé
112	CF-T-126 (1,0)	"	alcool stéarylique (40) alcool béhénylique (10)	-	incolore $\underset{}{\overset{56}{\rightleftharpoons}}$ vert
113	CF-RR (1,0)	"	alcool stéarylique (30) alcool béhénylique (20)	-	incolore $\underset{}{\overset{57}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé
114	CF-P (1,0)	"	alcool stéarylique (20) alcool béhénylique (30)	-	incolore $\underset{}{\overset{60}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
115	CF-RR (1,0)	"	alcool stéarylique (10) alcool béhénylique (40)	-	incolore $\underset{}{\overset{62}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé

2503729

TABLEAU 1 (suite 13)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
116	CF-G (1,0)	phosphate acide de stéaryle (2,0)	alcool béhénylique (50)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{70}{\rightarrow}}$ vert
117	CF-T-126 (1,0)	phosphate acide de cétyle (2,0)	"Diamond Wax" (50)	-	vert $\underset{\leftarrow}{\overset{77}{\rightarrow}}$ incolore
118	CF-RR (1,0)	"	"	-	rouge foncé $\underset{\leftarrow}{\overset{79}{\rightarrow}}$ incolore
119	CF-P-5 (1,0)	"	stéarylamide (50)	-	orangé $\underset{\leftarrow}{\overset{96}{\rightarrow}}$ incolore
120	CF-IR (1,0)	phosphate acide de stéaryle (2,0)	"	-	rouge rosé $\underset{\leftarrow}{\overset{98}{\rightarrow}}$ incolore
121	CF-T-150 (1,0)	"	amide d'acide érucique (50)	-	vert $\underset{\leftarrow}{\overset{79}{\rightarrow}}$ incolore
122	CF-G (1,0)	"	"	-	vert $\underset{\leftarrow}{\overset{81}{\rightarrow}}$ incolore
123	CF-P (1,0)	"	1,10-décanediol (50)	-	rouge rosé $\underset{\leftarrow}{\overset{73}{\rightarrow}}$ incolore
124	CF-T-126 (1,0)	phosphate acide de stéaryle (4,0)	alcool cétylique (30) laurate de stéaryle (10)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{42}{\rightarrow}}$ vert

TABLEAU 1 (suite 14)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
125	CF-1014 (1,0)	phosphate acide de cétyle (4,0)	alcool stéarylique (30) stéarate de stéaryle (10)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{45}{\rightarrow}}$ jaune orangé
126	CF-T-126 (1,0)	phosphate de diphényle (4,0)	alcool cétylique (50)	-	brun rouge $\underset{\leftarrow}{\overset{44}{\rightarrow}}$ vert
127	"	"	alcool stéarylique (50)	-	brun rouge $\underset{\leftarrow}{\overset{58}{\rightarrow}}$ vert
128	"	"	alcool béhénylique (50)	-	brun rouge $\underset{\leftarrow}{\overset{65}{\rightarrow}}$ vert
129	"	phosphate acide de cétyle (10)	stéarate de stéaryle (50)	-	rouge $\underset{\leftarrow}{\overset{62}{\rightarrow}}$ noir
130	"	"	laurate de stéaryle (50)	-	rouge $\underset{\leftarrow}{\overset{50}{\rightarrow}}$ noir
131	"	"	caprate de stéaryle (50)	-	rouge $\underset{\leftarrow}{\overset{41}{\rightarrow}}$ noir
132	"	"	caprate de cétyle (50)	-	rouge $\underset{\leftarrow}{\overset{32}{\rightarrow}}$ noir
133	"	"	palmitate de butyle (50)	-	rouge $\underset{\leftarrow}{\overset{19}{\rightarrow}}$ noir

TABLEAU 1 (suite 15)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
134	CF-T-126 (1,0)	phosphate acide de cétyle (10)	caprate de décyle (50)	-	rouge $\rightleftharpoons^{11}$ noir
135	"	"	caprate d'octyle (50)	-	rouge $\rightleftharpoons^{-5}$ noir
136	CF-RR (1,0)	phosphate acide de cétyle (2,0)	alcool cétylique (40) amide stéarique (10)	-	incolore $\rightleftharpoons^{48}$ rouge foncé
137	"	"	alcool cétylique (40) acide laurique (10)	-	incolore $\rightleftharpoons^{29}$ rouge foncé
138	"	"	alcool stéarylique (40) éther tétradécylique (10)	-	incolore $\rightleftharpoons^{56}$ rouge foncé
139	CF-T-126 (1,0)	phosphate acide de stéaryle (11)	éther distéarylique (50)	-	brun rouge $\rightleftharpoons^{59}$ noir
140	"	"	éther dimyristylique (50)	-	brun rouge $\rightleftharpoons^{42}$ noir
141	"	"	éther dilaurylique (50)	-	brun rouge $\rightleftharpoons^{32}$ noir

2503729

TABLEAU 1 (suite 16)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
142	CF-G (1,0)	phosphate acide de stéaryle (11)	stéarone (50)	-	brun rouge $\underset{}{\overset{78}{\rightleftharpoons}}$ noir
143	CF-T-121 (1,0)	"	phosphate de tristéaryle (50)	-	noir $\overset{48}{\rightleftharpoons}$ incolore
144	CF-T-150 (1,0)	"	phosphate de trilauryle (50)	-	noir $\overset{32}{\rightleftharpoons}$ incolore
145	CF-40P (1,0)	phosphate de dibéhényle (4,0)	alcool laurylique (20)	-	incolore $\overset{21}{\rightleftharpoons}$ rouge rosé
146	"	"	alcool myristylique (20)	-	incolore $\overset{38}{\rightleftharpoons}$ rouge rosé
147	"	"	alcool cétylique (20)	-	incolore $\overset{45}{\rightleftharpoons}$ rouge rosé
148	"	"	alcool stéarylique (20)	-	incolore $\overset{54}{\rightleftharpoons}$ rouge rosé
149	"	"	alcool béhénylique (20)	-	incolore $\overset{62}{\rightleftharpoons}$ rouge rosé
150	"	"	alcool cétylique (10) alcool stéarylique (10)	-	incolore $\overset{49}{\rightleftharpoons}$ rouge rosé

TABLEAU 1 (suite 17)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
151	CF-RR (1,0)	phosphate de distéaryle (4,0)	alcool n-décylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{44}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé
152	"	"	alcool n-décylique (10) alcool laurylique (10)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{46}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé
153	"	"	alcool laurylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{53}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé
154	"	"	alcool laurylique (10) alcool myristylique (10)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{42}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé
155	"	"	alcool myristylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{45}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé
156	"	"	alcool myristylique (10) alcool cétylique (10)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{49}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé
157	CF-RR (1,0)	phosphate de distéaryle (4,0)	alcool cétylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{48}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé

2503729

TABLEAU 1 (suite 18)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
158	CF-RR (1,0)	phosphate de distéaryle (4,0)	alcool cétylique (10) alcool stéarylique (10)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{49}{\rightarrow}}$ rouge foncé
159	"	"	alcool stéarylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{56}{\rightarrow}}$ rouge foncé
160	"	"	alcool stéarylique (10) alcool béhénylique (10)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{55}{\rightarrow}}$ rouge foncé
161	"	"	alcool béhénylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{62}{\rightarrow}}$ rouge foncé
162	CF-P-5 (1,0)	phosphate de dicétyle (4,0)	alcool laurylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{18}{\rightarrow}}$ orangé
163	"	"	alcool laurylique (10) alcool myristylique (10)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{25}{\rightarrow}}$ orangé
164	"	"	alcool myristylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{27}{\rightarrow}}$ orangé
165	"	"	alcool myristylique (10) alcool cétylique (10)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{38}{\rightarrow}}$ orangé

2503729

TABLEAU 1 (suite 19)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
166	CF-P-5 (1,0)	phosphate de dicétyle (4,0)	alcool cétylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{46\rightarrow}{\rightleftharpoons}}$ orangé
167	"	"	alcool cétylique (10) alcool stéarylique (10)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{47\rightarrow}{\rightleftharpoons}}$ orangé
168	"	"	alcool stéarylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{48\rightarrow}{\rightleftharpoons}}$ orangé
169	"	"	alcool stéarylique (10) alcool béhénylique (10)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{50\rightarrow}{\rightleftharpoons}}$ orangé
170	"	"	alcool béhénylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{48\rightarrow}{\rightleftharpoons}}$ orangé
171	CF-40P (1,0)	phosphate de dimyristyle (4,0)	alcool n-dodécylique (20)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{-9\rightarrow}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
172	"	"	alcool n-décylique (10) alcool laurylique (10)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{-3\rightarrow}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé

2503729

TABLEAU 1 (suite 20)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
173	CF-40P (1,0)	phosphate de dimyristyle (4,0)	alcool laurylique (20)	-	incolore $\underset{1}{\overset{5}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
174	"	"	alcool laurylique (10) alcool myristylique (10)	-	incolore $\underset{1}{\overset{24}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
175	"	"	alcool myristylique (10)	-	incolore $\underset{1}{\overset{31}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
176	"	"	alcool myristylique (10) alcool cétylique (10)	-	incolore $\underset{1}{\overset{35}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
177	"	"	alcool cétylique (20)	-	incolore $\underset{1}{\overset{36}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
178	"	"	alcool cétylique (10) alcool stéarylique (10)	-	incolore $\underset{1}{\overset{39}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé

2503729

TABLEAU 1 (suite 21)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
179	CF-T-126 (1,0)	phosphate de dimyristyle (4,0)	alcool laurylique (14) stéarate de butyle (6)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{-8}{\rightleftharpoons}}$ vert
180	"	"	alcool laurylique (7) alcool myristylique (7) stéarate de butyle (6)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{-5}{\rightleftharpoons}}$ vert
181	"	"	alcool laurylique (14) laurate d'octyle (6)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{-14}{\rightleftharpoons}}$ vert
182	"	"	alcool laurylique (7) alcool myristylique (7) laurate d'octyle (6)	-	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{5}{\rightleftharpoons}}$ vert

TABLEAU 1 (suite 22)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
183	CF-T-126 (1,0)	phosphate de dimyristyle (4,0)	alcool laurylique (7) alcool myristylique (7) caprate d'heptyle (6)	-	incolore $\underset{}{\overset{-6}{\rightleftharpoons}}$ vert
184	"	"	alcool n-décylique (14) laurate d'octyle (6)	-	incolore $\underset{}{\overset{-2}{\rightleftharpoons}}$ vert
185	"	"	alcool n-décylique (12) caprate d'heptyle (8)	-	incolore $\underset{}{\overset{-5}{\rightleftharpoons}}$ vert
186	"	"	alcool n-décylique (14) alcool laurylique (6)	-	incolore $\underset{}{\overset{-3}{\rightleftharpoons}}$ vert
187	CF-RR (1,0)	phosphate acide de lauryle (20)	-	"UV 327" (0,5)	rouge $\underset{}{\overset{49}{\rightleftharpoons}}$ noir
188	"	phosphate acide de stéaryle (20)	-	"UV 110" (0,5)	rouge $\underset{}{\overset{70}{\rightleftharpoons}}$ noir

TABLEAU 1 (suite 23)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
189	CVL (1,0)	phosphate acide de cétyle (20)	-	"UV 612NH" (0,3)	jaune clair $\underset{1}{\overset{64}{\rightleftharpoons}}$ bleu
190	CF-T-126 (1,0)	phosphate de dicétyle (20)	-	"UV 328" (0,6)	noir $\underset{1}{\overset{65}{\rightleftharpoons}}$ vert
191	CF-40P (1,0)	phosphate de dimyristyle (4,0)	alcool n-décylique (20)	"UV N35" (1,0)	incolore $\underset{1}{\overset{-11}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
192	CF-1014 (1,0)	phosphate acide de stéaryle (4,0)	alcool cétylique (20)	"TBS" (0,6)	incolore $\underset{1}{\overset{46}{\rightleftharpoons}}$ orangé
193	CF-T-121 (1,0)	phosphate acide de stéaryle (4,0)	alcool n-octylique (20)	"WX" (0,3)	incolore $\underset{1}{\overset{-18}{\rightleftharpoons}}$ noir
194	CF-P (1,0)	phosphate acide de cétyle (4,0)	alcool cétylique (20)	"AO" (1,0)	incolore $\underset{1}{\overset{46}{\rightleftharpoons}}$ rouge rosé
195	CF-T-126 (1,0)	phosphate de diphényle (2,0)	alcool cétylique (50)	"UV" 103 (0,8)	brun rouge $\underset{1}{\overset{44}{\rightleftharpoons}}$ vert
196	CF-P-5 (1,0)	phosphate de dicétyle (4,0)	alcool laurylique (20)	"UV PS" (1,0)	incolore $\underset{1}{\overset{18}{\rightleftharpoons}}$ orangé
197	CF-RR (1,0)	phosphate de diphényle (4,0)	alcool béhénylique (50)	"MS" (1,0)	incolore $\underset{1}{\overset{60}{\rightleftharpoons}}$ rouge foncé

T A B L E A U 1 (suite 24)

Exemple n°	Substances thermochroïques			Additif	Propriétés thermochroïques température de coloration/décoloration (°C)
	Composant (A) (g)	Composant (B) (g)	Composant (C) (g)	(g)	
198	CF-IR (1,0)	phosphate acide de benzyle (4,0)	alcool béhénylique (20)	cire microcristalline F. 71 °C (3)	incolore $\underset{\leftarrow}{\overset{75}{\rightarrow}}$ rouge rosé
199	CF-T-126 (1,0)	MC-410 (2,0)	alcool cétylique (50)	paraffine liquide (8)	vert $\underset{\leftarrow}{\overset{41}{\rightarrow}}$ incolore
200	CF-40P (1,0)	phosphate de dimyristyle (4,0)	alcool n-octylique (20)	"BOS" (0,01)	bleu $\underset{\leftarrow}{\overset{-21}{\rightarrow}}$ magenta
201	"	"	alcool n-hexylique (25)	"ASY-GRH" (0,01)	jaune $\underset{\leftarrow}{\overset{-49}{\rightarrow}}$ rouge
202	CF-T-126 (1,0)	phosphate acide de cétyle (2,0)	stéarylamide (50)	"jaune GG" (0,01)	vert $\underset{\leftarrow}{\overset{96}{\rightarrow}}$ jaune
203	CF-P (1,0)	phosphate acide de stéaryle (2,0)	1,10-décanediol (50)	"bleu B2G" (0,01)	magenta $\underset{\leftarrow}{\overset{73}{\rightarrow}}$ bleu
204	CVL (1,0)	phosphate acide de cétyle (2,0)	-	"VFY 3107" (0,02)	jaune $\underset{\leftarrow}{\overset{64}{\rightarrow}}$ vert

2503729

Les exemples 205 à 210 illustrent des substances thermochroïques microencapsulées de l'invention. Sauf indication contraire, les parties, pourcentages, rapports, etc. sont tous en poids.

EXEMPLE 205

On dissout 15 g d'un précondensat urée-formaldéhyde (teneur en solides : 38%; poids spécifique : 1,16) dans 135 g d'eau et on ajoute à la solution 30 g de la substance thermochroïque préparée à l'exemple 8 et maintenue à 80°C et on agite pour produire de fines gouttelettes. On ajoute de l'acide citrique pour abaisser le pH à 4. Par agitation pendant 5 h en maintenant la température à 45-50°C, il se forme une substance polymère insoluble tant dans l'eau que dans la substance thermochroïque. La matière thermochroïque est recouverte avec la matière polymère insoluble dans l'eau, ce qui conduit à la formation de capsules contenant la substance thermochroïque.

EXEMPLE 206

On dissout par chauffage 1,0 g d'un polyisocyanate aliphatique (teneur en solides : 75%; teneur en NCO : 15%) dans 30 g de la substance thermochroïque préparée à l'exemple 49 et on ajoute goutte à goutte la solution résultante à 150 g d'une solution aqueuse à 3% d'alcool polyvinylique (degré de polymérisation 1000 à 1500; degré de saponification : 86 à 89 moles %) et on agite pour produire de fines gouttelettes. On ajoute progressivement à la solution encore agitée une solution de 2 g d'un adduct d'amine de résine époxydique dans 20 g d'eau. Par agitation de la solution résultante pendant environ 5 h en maintenant la température à 50°C, le polyisocyanate aliphatique réagit avec l'adduct d'amine de la résine époxydique à l'interface entre la gouttelette de la substance thermochroïque et l'eau, en formant une polyurée insoluble et dans l'eau et dans la substance thermochroïque. La polyurée solide ainsi formée recouvre la substance thermochroïque en donnant des capsules contenant la substance thermochroïque.

EXEMPLE 207

On dissout 5 g d'une résine époxydique (polyéther diglycidylique de bisphénol A, P.M. : 378) dans 80 g de la substance thermochroïque préparée à l'exemple 6 à 80°C. On dissout la

solution résultante dans 150 g d'une solution aqueuse à 5% de gélatine et on agite de manière à former de fines gouttelettes. On ajoute progressivement à la solution qui est encore agitée une solution d'un adduct d'amine d'une résine époxydique dans 20 g d'eau. Par agitation pendant environ 4 h tout en maintenant la température à 80°C, la résine époxydique réagit avec l'adduct d'amine de résine époxydique à l'interface entre la fine gouttelette de la substance thermochroïque et de l'eau, en formant une matière polymère solide insoluble dans l'eau et dans la substance thermochroïque. La matière polymère solide recouvre la substance thermochroïque en donnant des capsules contenant la substance thermochroïque.

EXEMPLE 208

On dissout en chauffant 5,0 g d'un oligomère d'acrylate polyfonctionnel et 0,2 g d'hydroperoxyde de diisopropylbenzène dans 30 g de la substance thermochroïque préparée à l'exemple 171 et on ajoute goutte à goutte à 100 g d'une solution aqueuse à 8% d'alcool polyvinylique (degré de polymérisation 1000 à 1500; degré de saponification : 99,0 à 100 moles %). On agite le mélange résultant de manière à former de fines gouttelettes. Tout en maintenant la température à environ 60°C, on y ajoute progressivement une solution aqueuse à 5% de bisulfite de sodium. Par agitation pendant 3 h tout en maintenant la température du liquide à 60°C, l'oligomère d'acrylate polyfonctionnel donne une résine acrylique insoluble et dans la substance thermochroïque et dans l'eau, à l'interface entre les deux. La résine acrylique ainsi formée recouvre la substance thermochroïque en donnant des capsules contenant la substance thermochroïque.

EXEMPLE 209

On dissout 4 g de bisphénol A dans 200 g de solution aqueuse à 0,8% d'hydroxyde de sodium. On ajoute à la solution ainsi préparée 80 g de la substance thermochroïque préparée à l'exemple 172, dans laquelle on a dissous par chauffage 8 g de dichlorure d'acide téréphtalique. On agite le mélange résultant jusqu'à ce qu'il se forme de fines gouttelettes. Ensuite, par agitation pendant environ 1 h en maintenant la température du

liquide à 50°C, le dichlorure d'acide téréphtalique réagit avec le bisphénol A à l'interface entre les fines gouttelettes de la substance thermochroïque et l'eau, en donnant un polyester saturé solide insoluble et dans la substance thermochroïque et dans l'eau. Le polyester saturé solide recouvre la substance thermochroïque en donnant des capsules contenant la substance thermochroïque.

EXEMPLE 210

On chauffe à 50°C un milieu de dispersion préparé en mélangeant 10 g d'une solution aqueuse à 16% de gélatine traitée à l'acide, 0,7 g d'une solution aqueuse à 10% d'acide acétique et 0,2 g d'huile de ricin sulfatée et on ajoute goutte à goutte 30 g de la substance thermochroïque préparée à l'exemple 181. On agite le mélange résultant jusqu'à ce qu'il se forme de fines gouttelettes. Tout en maintenant la température du liquide à environ 50°C, on ajoute progressivement en agitant une solution aqueuse à 1% de carboxyméthylcellulose (degré moyen de polymérisation 120 à 150). Lorsque l'addition goutte à goutte est terminée, le pH atteint environ 4,5 et le film de coacervat ainsi formé recouvre les fines gouttelettes de la substance thermochroïque. Ensuite, pour faire gélifier le film de coacervat, on refroidit le film à 9°C, on ajoute 1 g d'une solution aqueuse à 25% de glutaraldéhyde et, en outre, on ajuste le pH à 5,4 par addition d'une solution aqueuse à 10% d'hydroxyde de sodium et on agite le mélange résultant pendant environ 1 h. On élève ensuite la température du liquide à 40°C et, par agitation pendant environ 8 h, une gélatine durcie insoluble et dans la substance thermochroïque et dans l'eau recouvre la substance thermochroïque en donnant des capsules contenant la substance thermochroïque.

Les températures de coloration/décoloration des substances thermochroïques microencapsulées sont indiquées dans le tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2

Exemple n°	Température de coloration/ décoloration (°C)	Couleur au-dessous de la température de coloration/ décoloration	Couleur au-dessus de la température de coloration/ décoloration
205	70	rouge	noir
206	46	incolore	vermillon
207	58	rouge	noir
208	-9	incolore	rouge rosé
209	-3	incolore	rouge rosé
210	-11	incolore	vert

Comme décrit ci-dessus, la substance thermochroïque de l'invention a d'excellentes caractéristiques. En conséquence, on peut l'utiliser dans de nouveaux domaines d'application ainsi que dans ceux où l'on utilise les substances thermochroïques comme décrites dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 028 118.

Les domaines d'application pour lesquels la substance thermochroïque de l'invention peut être utilisée comprement les suivants : (1) détection de la température, en particulier dans l'industrie des basses températures, (2) examen des réactions chimiques utilisant les variations de couleur provoquées par une augmentation ou diminution de température, (3) prévention des accidents par indication de la température dans un récipient de substance dangereuse ou dans un magasin de stockage, (4) mesure de la distribution de température dans des appareils chimiques, (5) indicateur de température pour la détection facile de la chaleur provoquée par des circuits et appareils électriques en surcharge, (6) indication de températures de sécurité et appropriées pour les appareils domestiques, tels que réfrigérateur, dispositif de refroidissement ou de chauffage et bain, et (7) panneaux d'affichage, matériaux d'enseignement, jouets, etc. dans lesquels on utilise divers changements de couleurs, jeux, effets magiques et applications où le fond doit être caché ou visible.

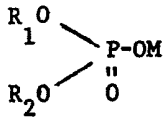
Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art peut y apporter diverses modifications et divers changements sans toutefois s'écarter du cadre et de l'esprit de l'invention.

REVENDICATIONS

1 - Substance thermochroïque réversible, caractérisée en ce qu'elle comprend :

(A) un ou plusieurs composés organiques chromatiques donneurs d'électrons choisis parmi les diarylphtalides, les indolylphtalides, les polyarylcarbinols, les leucoauramines, les acylauramines, les arylauramines, le rhodamine B-lactame, les indolines, les spiropyrannes et les fluoranes, et

(B) un ou plusieurs esters acides d'acide phosphorique de formule générale



(I)

dans laquelle R_1 et R_2 peuvent être identiques ou différents et représentent chacun l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{22}, un groupe alkyle à chaîne ramifiée en C_3-C_{20}, un groupe alcényle en C_3-C_{20}, un groupe cycloalkyle en C_5-C_{24} ou un groupe aryle en C_6-C_{20}, avec la condition supplémentaire que R_1 et R_2 ne sont pas simultanément l'hydrogène, et M représente l'hydrogène, le sodium, le potassium, le lithium, le calcium, le zinc, le zirconium, l'aluminium, le magnésium, le nickel, le cobalt, l'étain, le cuivre, le fer, le vanadium, le titane, le plomb et le molybdène,

le rapport composant (A)/composant (B) étant de 1:1/10 à 50 en poids, ladite substance thermochroïque présentant un métachroïsme réversible à une température comprise dans la gamme de 40 à 120°C.

2 - Substance thermochroïque selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est enfermée dans des microcapsules d'une dimension ne dépassant pas 30 µm.

3 - Substance thermochroïque réversible selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient en outre :

(C) un ou plusieurs composés choisis parmi les monoalcools aliphatiques en C_4-C_{31}, les monoalcools alicycliques en C_5-C_{10}, les monoalcools aromatiques en C_7-C_9, les polyalcools en C_2-C_6,

les polyéthylèneglycols ayant un poids moléculaire de 200 à 20 000, les alcools de la série des sucres, les esters d'acides monocarboxyliques en C_2-C_{22} de monoalcools aliphatiques en C_1-C_{22}, de polyalcools en C_2-C_6 et de phénols en C_6-C_8, les esters d'acides polycarboxyliques en C_2-C_{12}, de monoalcools en C_1-C_{22}, les esters d'acides sulfoniques aromatiques en C_8-C_{24}, les esters d'acides sulfoniques aliphatiques en C_8-C_{20}, les triesters d'acide phosphorique de monoalcools aliphatiques en C_2-C_{18} ou de phénols en C_6-C_{15}, les cétones aliphatiques en C_5-C_{35} et les cétones atomatiques en C_8-C_{13}, les amides d'acides gras en C_2-C_{22} et leurs dérivés N-alkylsubstitués, les éthers aliphatiques en C_8-C_{36}, les éthers aromatiques en C_{12}-C_{20}, les acides monocarboxyliques aliphatiques en C_2-C_{22}, les acides polycarboxyliques aliphatiques en C_3-C_{12}, les acides monocarboxyliques aromatiques en C_7-C_{11} et les acides polycarboxyliques aromatiques en C_8-C_{14}, ledit composant (C) réglant la température de coloration de ladite substance thermochroïque subissant un métachroïsme réversible à une température comprise entre la gamme de -50 à 100°C, les proportions composant (A)/composant (B)/composant (C) étant de 1:1/10 à 50:1 à 800 en poids.

4 - Substance thermochroïque selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle est renfermée dans des microcapsules d'une dimension ne dépassant pas 30 µm.