



(43) Date de la publication internationale
15 décembre 2016 (15.12.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/198784 A1

(51) Classification internationale des brevets :

A61K 8/34 (2006.01) *A61Q 1/10* (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01) *A61Q 3/02* (2006.01)
A61Q 1/02 (2006.01) *A61K 8/49* (2006.01)
A61Q 1/04 (2006.01) *A61Q 5/06* (2006.01)
A61Q 1/08 (2006.01) *A61K 8/11* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2016/051362

(22) Date de dépôt international :

7 juin 2016 (07.06.2016)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1555413 12 juin 2015 (12.06.2015) FR

(71) Déposant : INK AND OUT SAS [FR/FR]; 13 rue Chapon, 75003 Paris (FR).

(72) Inventeurs : DAPRÈS DE BLANZY, Benjamin; 13 avenue de la République, PARIS 75011 (FR). THIEBAULT, Nicolas; 2 rue de la Montagne, 60350 Jaulzy (FR). RIBOLA, Dominique; 24 rue Carnot, 92370 Chaville (FR). OR-

TAIS, Yves; 12 lotissement les Cypres, 13420 Gemenos (FR).

(74) Mandataires : CORIZZ, Valérie et al.; Innovation Competence Group, 310 Avenue Berthelot, 69372 LYON cedex 08 (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : THERMOCHROMIC MAKEUP OR TATTOOING MICROCAPSULES AND COMPOSITION

(54) Titre : MICROCAPSULES ET COMPOSITION DE MAQUILLAGE OU DE TATOUAGE THERMOCHROMIQUES

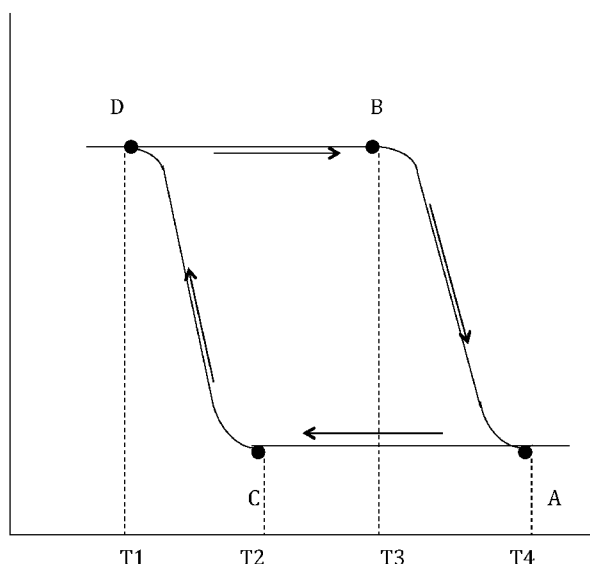


FIGURE 1

(57) Abstract : Disclosed is a microcapsule composition, the microcapsules comprising (A) at least one leuco dye electron donor compound, (B) at least one electron acceptor compound, (C) a mixture of at least one 4-benzyloxyphenylalkyl ester compound and at least one glycerol triester compound. Also disclosed are cosmetic or dermatological or tattooing compositions comprising said microcapsules. Same are used for makeup, in particular makeup on skin appendages, and for tattooing.

(57) Abrégé : Composition de microcapsules, les microcapsules comprenant (A) au moins un composé leuco colorant donneur d'électrons, (B) au moins un composé accepteur d'électrons, (C) un mélange comprenant au moins un composé de type ester de 4-benzyloxyphénylalkyl et au moins un composé de type triester de glycérol. Compositions cosmétiques ou dermatologiques ou de tatouage comprenant ces microcapsules. Utilisation pour le maquillage, en particulier le maquillage des phanères et pour le tatouage.

WO 2016/198784 A1



SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, **Publiée :**
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

MICROCAPSULES ET COMPOSITION DE MAQUILLAGE OU DE TATOUAGE
THERMOCHROMIQUES

La présente invention concerne une composition de microcapsules, les microcapsules
5 comprenant (A) au moins un composé leuco colorant donneur d'électrons, (B) au moins un
composé accepteur d'électrons, (C) un mélange d'esters comprenant au moins un composé
de type ester de 4-benzyloxyphénylalkyl et au moins un composé de type triester de glycérol.
Elle concerne également les compositions cosmétiques ou dermatologiques comprenant ces
microcapsules et l'utilisation de cette composition pour le maquillage, en particulier le
10 maquillage des phanères (ongles, cheveux, cils), et notamment une composition de vernis à
ongles. Elle concerne aussi les compositions de tatouage comprenant ces microcapsules. Elle
concerne enfin un procédé de maquillage et un procédé de tatouage qui comprend
l'application de la composition comprenant les microcapsules et l'application de changements
de température.

Etat de la technique antérieure

On connaît de l'art antérieur différentes compositions thermochromiques, et en particulier des
compositions de maquillage ayant la capacité de changer de couleur en fonction de la
température.

Plusieurs documents mentionnent l'utilisation de pigments thermochromiques dans des
20 compositions de maquillage, notamment des compositions de vernis à ongles, mais ne
précisent pas la nature des compositions de pigments mises en œuvre.

Le document WO93/18098 décrit des compositions de vernis thermochromiques, le pigment
étant constitué essentiellement d'un matériau chromogène donneur d'électrons, d'un composé
1,2,3-triazole, une azométhine faiblement basique, peu soluble ou un sel d'amine primaire et
25 d'acide carboxylique et un alcool, amide ou ester servant de solvant. Les compositions de
pigments thermochromes décrites dans ce document présentent une température de
changement de couleur aux environs de 30°C, avec une faible largeur d'hystérésis et donc
une mémoire de coloration limitée. Le changement de coloration semble quasi-continu. Il
n'est pas mentionné de décoloration complète.

Le document EP2412762 décrit une composition d'encre thermosensible formulée à l'aide de
colorants comprenant un leuco colorant, un développeur et une substance cristalline telle
qu'un acide gras, un amide ou un ester gras. Ces systèmes sont mis en œuvre sans

microcapsule et ne se recolorent pas, même après application d'une température inférieure à -50°C.

Le document US2010/0310300 décrit des compositions thermochromiques destinées essentiellement à une application dans les encres. Ces compositions sont à base de microcapsules comprenant au moins un composé leuco colorant donneur d'électrons, au moins un ester de 4-benzyloxyphényléthyl. Ces compositions présentent une largeur d'hystérésis élevée, une température de décoloration élevée, qui n'est pas compatible avec une application en cosmétique, en particulier une application sur les ongles. Les compositions ayant les températures de décoloration les plus basses (environ 55°C) ont des températures de coloration très basses (inférieures à -20°C) qui ne sont pas non plus compatibles avec une application en cosmétique.

Le document EP708153 décrit des compositions de pigments microencapsulés thermochromiques obtenus à partir d'esters d'alcools aliphatiques ayant un nombre impair d'atomes de carbone. Ces pigments présentent une hystérésis large, de 8 à 30°C. Toutefois, les exemples illustrent des gammes de température de coloration/décoloration inadaptées à une utilisation en cosmétique. Notamment, il manque à ces pigments une stabilité sur une large gamme de températures autour de la température ambiante pour permettre une telle utilisation.

Le document EP 3009493 décrit des compositions thermochromiques à mémoire de coloration qui comprennent un composé colorant donneur d'électrons, un composé accepteur d'électrons et un milieu réactionnel comprenant un ester de type biphénylacétate. Des composés de type ester de 4-benzyloxyphénylalkyl peuvent éventuellement être ajoutés au composé ester comme composés secondaires.

Le document EP 2772523 décrit des compositions thermochromiques à mémoire de coloration qui comprennent un composé thermochromique réversible et un composé pour contrôler la température du composé thermochromique réversible. Le composé thermochromique réversible comprend un composé colorant donneur d'électrons, un composé accepteur d'électrons ainsi qu'un milieu réactionnel. Ce document mentionne comme milieu réactionnel, une liste d'esters avec entre autres des composés de type ester de 4-benzyloxyphénylalkyl. Ils ne sont donc pas associés à des composés de type triester de glycérol. Les compositions présentent une température de décoloration très élevée (supérieure ou égale à 55°C), et une température de recoloration très basse (inférieure ou égale

à 0°C) ; ils ne sont donc pas compatibles avec une application dans le domaine de la cosmétique, dermatologique ou du tatouage.

Le document EP 1477320 décrit des compositions thermochromiques à mémoire de coloration. Ces compositions comprennent au moins un composé donneur d'électrons, au moins un composé accepteur d'électrons et un milieu réactionnel comprenant un composé de type ester de 4-benzyloxyphényléthyl. Ces compositions présentent une plage d'hystérésis élevée. Les exemples du document D3 montrent que les compositions ont soit soit une température de recoloration trop basse, soit une température de décoloration trop élevée pour une application cosmétique, dermatologique ou de tatouage.

Le document US 4720301 décrit des compositions thermosensibles réversibles comprenant au moins un composé donneur d'électrons, au moins un composé accepteur d'électrons et un ester. Les applications industrielles sont multiples : encre d'impression, stylo à encre et matériaux en caoutchouc, mais ne concernent pas le domaine de la cosmétique. En effet, les températures utilisées ne sont pas compatibles avec une application en cosmétique, dermatologique ou de tatouage.

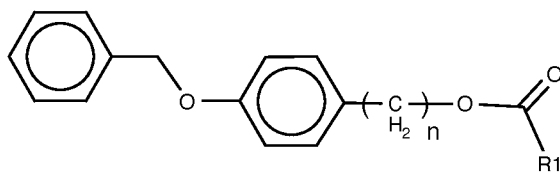
Dans le domaine du tatouage la capacité à colorer/décolorer un tatouage à la demande par simple application d'un changement de température est particulièrement intéressant, car le port de tatouages peut être peu apprécié dans certains milieux sociaux-professionnels. L'innocuité de telles compositions est un point important pour permettre leur utilisation.

Par conséquent, il subsistait le besoin d'une composition de pigments thermochromes permettant une coloration et une décoloration complètes. Il subsistait le besoin d'une composition de pigments thermochromes ayant une température de coloration et une température de décoloration compatibles avec une utilisation cosmétique/dermatologique ou dans le tatouage, et un effet mémoire de coloration/décoloration sur une plage suffisamment large, autour de la température ambiante. En outre, on a cherché à mettre au point une composition qui soit simple et non toxique.

Résumé de l'invention

L'invention concerne des microcapsules comprenant :

- (A) au moins un composé leuco colorant donneur d'électrons,
- (B) au moins un composé accepteur d'électrons,
- (C) un mélange comprenant
 - au moins un composé de formule (I)

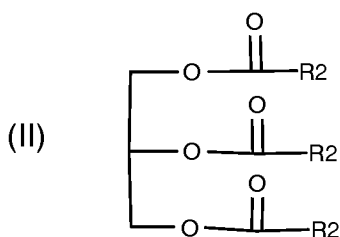


(I)

dans laquelle R₁ représente un groupement alkyle ou alcényle en C₅-C₂₃, n représente un entier allant de 1 à 6,

et

- au moins un composé de formule (II)



(II)

dans laquelle R₂ représente un groupement alkyle ou alcényle en C₅-C₂₃.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé de formule (II) est le tri-laurate de glycérol et le composé de formule (I) est le laurate de 4-benzyloxyphényléthyl.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé de formule (II) est le tri-myristate de glycérol et le composé de formule (I) est le laurate de 4-benzyloxyphényléthyl.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé de formule (II) est le tri-laurate de glycérol et le composé de formule (I) est le myristate de 4-benzyloxyphényléthyl.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé de formule (II) est le tri-myristate de glycérol et le composé de formule (I) est le myristate de 4-benzyloxyphényléthyl.

Selon un mode de réalisation préféré, le ratio en masse des composés (II)/(I) dans le mélange (C) va de 10/1 à 1/4, préférentiellement de 5/1 à 1/2, encore mieux de 3/1 à 1/1.

Selon un mode de réalisation préféré, les microcapsules présentent une température de décoloration dans une gamme allant de 32 à 55°C, préférentiellement de 35 à 50°C, et une température de recoloration dans une gamme allant de 2 à 20°C, préférentiellement de 5 à 15°C.

L'invention a encore pour objet une composition cosmétique ou dermatologique comprenant des microcapsules selon l'invention dans un support cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable.

Selon un mode de réalisation préféré de la composition cosmétique ou dermatologique, le support est adapté au maquillage des phanères, de préférence la composition est une composition de vernis à ongles.

L'invention a encore pour objet une composition de tatouage comprenant des microcapsules selon l'invention dans un support adapté pour une injection sous-cutanée.

L'invention a encore pour objet un procédé de maquillage ou de tatouage qui comprend :

- l'application sur la peau ou les phanères, préférentiellement les ongles, d'une composition de maquillage selon l'invention, ou l'injection sous-cutanée d'une composition de tatouage selon l'invention,

et

- l'application au maquillage ou au tatouage d'une température allant : soit de 32 à 55°C, préférentiellement de 35 à 50°C, soit de 2 à 20°C, préférentiellement de 5 à 15°C.

Selon, un mode de réalisation préféré, le procédé de maquillage ou de tatouage comprend :

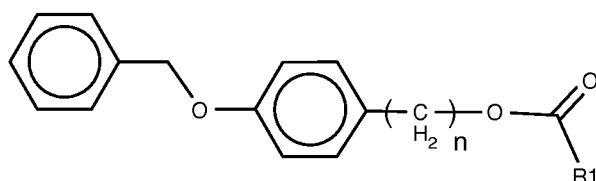
- l'application sur la peau ou les phanères, préférentiellement les ongles, d'une composition de maquillage, ou l'injection sous-cutanée d'une composition de tatouage,

et

- l'application au maquillage ou au tatouage d'au moins un cycle de traitement thermique à au moins une partie du maquillage ou du tatouage, entraînant la décoloration et la recoloration ou le changement de couleur du maquillage ou du tatouage.

L'invention a encore pour objet l'utilisation de microcapsules comprenant :

- (A) au moins un composé leuco colorant donneur d'électrons,
 (B) au moins un composé accepteur d'électrons,
 (C) un mélange comprenant
 au moins un composé de formule (I)

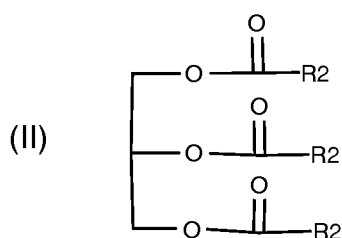


(I)

dans laquelle R1 représente un groupement alkyle ou alcényle en C5-C23, n représente un entier allant de 1 à 6,

et

au moins un composé de formule (II)



(II)

dans laquelle R2 représente un groupement alkyle ou alcényle en C5-C23,

pour la fabrication d'une composition thermochromique destinée à une application cosmétique ou dermatologique ou une application de tatouage.

Description détaillée

L'invention concerne des compositions de pigments sous forme de microcapsules présentant des propriétés de sensibilité à la température et de mémoire de coloration/décoloration. Ces compositions présentent la propriété de pouvoir se colorer et se décolorer à des températures compatibles avec une application cosmétique, dermatologique ou de tatouage et de présenter une stabilité de coloration/décoloration à température ambiante, sur une large plage de températures. Ainsi l'utilisateur choisit un état de la microcapsule (coloré/décoloré) par

conditionnement à une certaine température et cet état persiste après retour à la température ambiante et jusqu'à l'application d'une température de changement d'état.

Figures :

Figure 1 : La figure 1 est un graphe représentant de façon schématique les caractéristiques d'hystérésis de la composition de colorant thermochrome, à mémoire de coloration, selon l'invention, sous forme de courbes intensité de coloration-température.

Le fonctionnement des microcapsules est décrit en référence à la figure 1, en particulier la relation entre l'intensité de coloration et la température, ainsi que les caractéristiques d'hystérésis sur lesquelles repose l'effet mémoire.

Sur la figure 1, l'intensité de coloration est en ordonnée et la température en abscisse. Les flèches indiquent les variations d'intensité de coloration.

Le point A indique l'intensité de coloration à une température T_4 , la température la plus basse qui peut provoquer un état complètement décoloré (dénommée ci-après la température seuil de coloration / décoloration). Avantagusement, dans les compositions de microcapsules de l'invention, cette température T_4 est d'une valeur qui peut aller de 40 à 55°C, préférentiellement de 43 à 50°C.

Le point B indique l'intensité de coloration à une température T_3 , la plus haute température à laquelle un état complètement coloré peut être maintenu (ci-après dénommée la température la plus élevée de maintien de couleur). Dans les compositions de microcapsules de l'invention cette température T_3 est environ de 34 à 45°C.

L'invention est particulièrement remarquable en ce que dans les compositions de microcapsules de l'invention, la différence $T_4 - T_3$ est inférieure ou égale à 15, préférentiellement inférieure ou égale à 10°C. Ainsi, la coloration reste intense jusqu'à une valeur T_3 très proche de T_4 puis disparaît très rapidement par conditionnement à une température adaptée.

Le point C indique l'intensité de coloration à une température T_2 , la température la plus basse à laquelle un état complètement décoloré peut être maintenu (ci-après dénommée la température la plus basse de maintien de la décoloration). Dans les compositions de microcapsules de l'invention cette température T_2 est environ de 10 à 20°C.

Le point D indique l'intensité de coloration à une température T_1 , la température la plus élevée qui peut provoquer un état complètement coloré (ci-après dénommée la température de coloration complète). Dans les compositions de microcapsules de l'invention, cette

température T_1 est d'une valeur qui peut aller de 2 à 20°C, préférentiellement de 2 à 15°C, de préférence de 5 à 15°C.

L'invention est particulièrement remarquable en ce que dans les compositions de microcapsules de l'invention, la différence T_2-T_1 est inférieure ou égale à 5°C, avantageusement T_2-T_1 est inférieure ou égale à 3°C. Ainsi, la décoloration persiste jusqu'à une valeur T_1 très proche de T_2 puis la couleur apparaît très rapidement par conditionnement à une température adaptée.

A une température intermédiaire entre T_4 et T_1 , qui est compatible avec les deux états, on peut avoir des microcapsules colorées ou décolorées en fonction de l'historique du conditionnement thermique des microcapsules. Dans la zone de température correspondante, qui est compatible avec les deux états, l'état obtenu par traitement thermique : coloré ou décoloré, peut être maintenu.

L'invention est particulièrement remarquable en ce que, dans les compositions de microcapsules de l'invention, la différence T_4-T_1 est supérieure ou égale à 30°C.

Ainsi, l'état choisi, coloré ou décoloré, peut être maintenu sur une large gamme de températures.

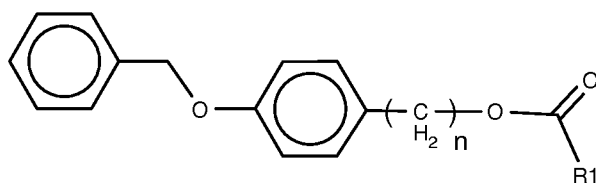
Et la longueur du segment T_4-T_1 correspond à la plage de températures d'hystérésis (ci-après dénommée plage d'hystérésis ΔH).

Plus la plage d'hystérésis ΔH est grande, plus l'état obtenu, coloré ou décoloré, peut être facilement maintenu.

Les composants des microcapsules :

L'invention concerne des microcapsules comprenant :

- (A) au moins un composé leuco colorant donneur d'électrons,
- (B) au moins un composé accepteur d'électrons,
- (C) un mélange comprenant
 - au moins un composé de formule (I)

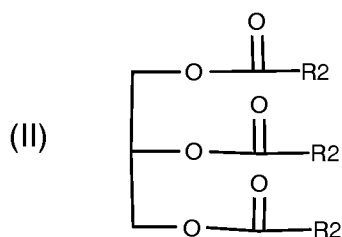


(I)

dans laquelle R_1 représente un groupement alkyle ou alcényle en C5-C23, n représente un entier allant de 1 à 6,

et

- au moins un composé de formule (II)



(II)

dans laquelle R_2 représente un groupement alkyle ou alcényle en C5-C23.

Dans ces compositions thermochromiques, les composants (A), (B) et (C) permettent d'agir respectivement sur le type de nuance, la densité de couleur et la température de coloration et de décoloration. En combinant ces composants, on peut obtenir des compositions thermochromiques réversibles variées selon les proportions relatives des composants de la composition, ces proportions relatives permettant de déterminer le type de nuance, la densité de couleur, la température de décoloration et l'intervalle de température de conservation de l'état choisi.

- Le composé leuco colorant donneur d'électrons (A) :

Le choix du ou des composé(s) leuco colorant donneur d'électrons détermine la teinte de la microcapsule.

De façon connue, le composé (A) peut être choisi notamment parmi : les spirolactones telles que les fluoranes et la lactone crystal violet, les (aza)phtalides tels que les arylméthane (aza)phtalides et les(phényl)indolyl (aza)phtalides, les spiropyranes, les lactames tels que les rhodaminelactames, les di- et tri-arylméthanes tels que les diphénylméthanes, les fulgides, les chromènes, les styrylquinolines, les diazarhodamine lactones et leurs mélanges. Des exemples particuliers de leuco colorants sont notamment : le 3,3-bis(p-

diméthylaminophényl)-6-diméthylaminophthalide, le 3,3-bis(p-diméthylaminophényl)phthalide, le 3-(p-diméthylaminophényl)-3-(1,2-diméthylindol-3-yl)phthalide, le 3-(p-diméthylaminophényl)-3-(2-méthylindol-3-yl)phthalide, le 3,3-bis(1,2-diméthylindol-3-yl)-5-diméthylaminophthalide, le 3,3-bis(1,2-diméthylindol-3-yl)-6-diméthylaminophthalide, le 3,3-bis(9-éthylcarbazol-3-yl)-6-diméthylaminophthalide, le 3,3-bis(2-phénylindol-3-yl)-6-diméthylaminophthalide, le 3-p-diméthylaminophényl-3-(1-méthylpyrrol-3-yl)-6-diméthylaminophthalide, le 4,4'-bisdiméthylaminobenzhydryl benzyl éther, le N-halophénylleucoauramine, le N-2,4,5-trichlorophényl-leucoauramine, le rhodamine-B-anilinolactame, le rhodamine-(p-nitroanilino)lactame, le rhodamine-(o-chloroanilino)lactame, le 3-diméthylamino-7-méthoxyfluorane, le 3-diéthylamino-6-méthoxyfluorane, le 3-di-éthylamino-7-méthoxyfluorane, le 3-diéthylamino-7-chlorofluorane, le 3-diéthylamino-6-méthyl-7-chlorofluorane, le 3-di-éthylamino-6,7-diméthylfluorane, le 3-(N-éthyl-p-toluidino)-7-méthylfluorane, le 3-diéthylamino-7-(N-acétyl-N-méthylamino)fluorane, le 3-diéthylamino-7-(N-méthylamino)fluorane, le 3-diéthylamino-7-dibenzylaminofluorane, le 3-diéthylamino-7-(N-méthyl-N-benzylamino)fluorane, le 3-diéthylamino-7-(N-chloroéthyl-N-méthylamino)fluorane, le 3-diéthylamino-7-N-diéthylaminofluorane, le 3-(N-éthyl-p-toluidino)-6-méthyl-7-phénylaminofluorane, le 3-(N-éthyl-p-toluidino)-6-méthyl-7-(p-toluidino)fluorane, le 3-diéthylamino-6-méthyl-7-phénylaminofluorane, le 3-dibutylamino-6-méthyl-7-phénylaminofluorane, le 3-diéthylamino-7-(2-carbométhoxyphénylamino)fluorane, le 3-(N-cyclohexyl-N-méthylamino)-6-méthyl-7-phénylaminofluorane, le 3-pyrrolidino-6-méthyl-7-phénylaminofluorane, le 3-pipéridino-6-méthyl-7-phénylaminofluorane, le 3-diéthylamino-6-méthyl-7-(2,4-diméthylamino)fluorane, le 3-diéthylamino-7-(o-chlorophénylamino)fluorane, le 3-dibutylamino-7-(o-chlorophénylamino)fluorane, le 3-pyrrolidino-6-méthyl-7-(p-butylphénylamino)fluorane, le 3-(N-méthyl-N-n-amylamino)-6-méthyl-7-phénylaminofluorane, le 3-(N-éthyl-N-n-amylamino)-6-méthyl-7-phénylaminofluorane, le 3-(N-éthyl-N-isoamylamino)-6-méthyl-7-phénylaminofluorane, le 3-(N-méthyl-N-n-hexylamino)-6-méthyl-7-phénylaminofluorane, et le 3-(N-éthyl-N-β-éthylhexylamino)-6-méthyl-7-phénylaminofluorane.

Bien entendu (A) peut être un mélange de composés leuco colorants donneurs d'électrons.

- Le composé accepteur d'électrons (B) :

Le composé (B), qui est le composé accepteur d'électrons peut être choisi dans le groupe constitué des composés ayant un ou des proton(s) actif(s), des composés pseudo-acides (qui ne sont pas de vrais acides mais agissent comme des acides dans les compositions en développant la couleur du composant (A)), des composés ayant un ou des trou(s) d'électrons. Les composés ayant un ou des proton(s) actif(s) sont par exemple: des composés ayant un groupe monophénol et / ou polyphénol, c'est-à-dire des composés ayant un ou plusieurs groupe(s) hydroxyle(s) phénolique(s), et ayant éventuellement un ou des substituant (s) choisi parmi les groupes alkyles, aryles, acyles, alcoxycarbonyles, carboxy, esters carboxyliques, amides, des atomes d'halogène ; des phénols ayant deux ou trois substituants, tels que le bis ou tris phénols ; des résines de condensation phénol-aldéhyde ; des sels métalliques des composés ci-dessus.

Des exemples du composant accepteur d'électrons (B) sont notamment : le phénol, le o-crésol, le tert-butylcatéchol, le nonylphénol, le n-octylphénol, le n-dodécylphénol, le n-stéarylphénol, le p-chlorophénol, le p-bromophénol, l'o-phénylphénol, le benzoate de p-hydroxy-n-butyle, le p-hydroxy-n-octylbenzoate, la résorcine, le gallate de dodécyle, le 2,2-bis (4'-hydroxyphényl) propane, le 4,4-dihydroxydiphénylsulfone, le 1,1-bis (4'-hydroxyphényl) éthane, le 2,2-bis (4'-hydroxy-3-méthylphényl) propane, le bis (4'-hydroxyphényl) sulfure, le 1-phényl-1,1-bis (4'-hydroxyphényl) éthane, le 1,1-bis (4'-hydroxyphényl)-3-méthylbutane, le 1,1-bis (4'-hydroxyphényl)-2-méthylpropane, le 1,1-bis (4'-hydroxyphényl) n-hexane, le 1,1-bis (4'-hydroxyphényl) n-heptane, le 1,1-bis (4'-hydroxyphényl) n-octane, le 1,1-bis (4'-hydroxyphényl) n-nonane, le 1,1-bis (4'-hydroxyphényl) n-décane, le 1,1-bis (4'-hydroxyphényl) n-dodécane, le 2,2-bis (4'-hydroxyphényl) butane, le 2,2-bis (4'-hydroxyphényl) propionate d'éthyle, le 2,2-bis (4'-hydroxyphényl)-4-méthylpentane, 2, 2-bis (4'-hydroxyphényl) hexafluoropropane, le 2,2-bis (4'-hydroxyphényl) n-heptane, le 2,2-bis (4'-hydroxyphényl) n-nonane.

Le composant (B) peut également être choisi parmi les acides carboxyliques aromatiques, les acides carboxyliques aliphatiques ayant 2 à 5 atomes de carbone, les sels métalliques d'acides carboxyliques, les phosphates acides et les sels métalliques de ceux-ci, le 1,2,3-triazole et leurs dérivés.

Dans le cas d'une application sous forme de tatouage, ou pour toute application où les composés décrits ci-dessus ne seraient pas souhaités, le composé (B) est avantageusement choisi parmi :

- (i) les acides mono- ou di-carboxyliques ayant de 12 à 24 atomes de carbone linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, tels que l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide stéarique,
- (ii) les mono-, di- ou tri-alkylesters des acides carboxyliques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés en C1-C8 et des alcools mono-, di ou trivalents en C10-C24, et lesdits esters comprennent au moins un groupe choisi parmi -OH libre et les groupes -COOH, tels que les esters d'acide citrique, les esters de l'acide adipique et les esters de l'acide succinique,
- (iii) les mono-, di- ou tri-alkylesters d'acides carboxyliques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés en C10-C24, et d'alcools mono-, di- ou trivalents linéaires ou ramifiés en C1-C8, et lesdits esters comprennent au moins un groupe choisi parmi -OH et -COOH,
- (iv) les esters d'acides hydroxybenzoïques et d'alcools en C10-C24 comportant de 1 à 3 groupes hydroxy sur le noyau benzénique, et leurs mélanges.

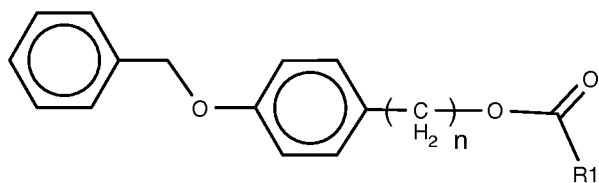
Selon un mode de réalisation préféré de cette variante, notamment pour le tatouage, le composé (B) est choisi parmi les esters d'acide hydroxybenzoïque et d'alcool en C10-C24, comportant de 1 à 3 groupes hydroxy sur le noyau benzénique, de préférence les esters de l'acide gallique et d'alcools en C10-C24, tels que par exemple le dodécyl gallate.

Bien entendu (B) peut être un mélange de composés accepteurs d'électrons.

Le mélange (C)

Ce mélange comprend :

- au moins un composé de formule (I)

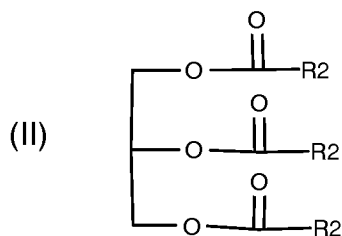


(I)

dans laquelle R1 représente un groupement alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en C5-C23, n représente un entier allant de 1 à 6,

et

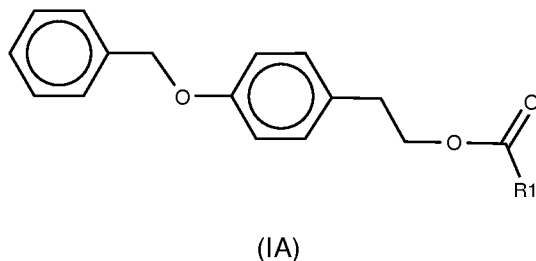
- au moins un composé de formule (II)



dans laquelle R2 représente un groupement alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en C5-C23.

Le choix d'un mélange des composés (I) et (II) permet de conférer à la composition une hystérésis large dans une gamme de températures permettant une mise en œuvre en cosmétique, notamment dans des compositions de vernis à ongles ou de tatouage. En particulier, le choix de ce mélange permet d'obtenir une température de décoloration allant de 40°C à 50°C et une température de recoloration allant de 10°C à 15°C.

De façon préférentielle, le composé (I) est un ester du 4-benzyloxyphényléthyl soit un composé de formule (IA), dans laquelle R1 représente un groupement alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en C5-C23 :



Lorsque R1 et/ou R2 sont des groupements alcényles, ils comprennent avantageusement une ou deux insaturations.

Préférentiellement R1 et R2 représentent des groupements alkyles.

De façon avantageuse, R1 et R2 sont choisis parmi les groupements alkyles en C9 à C15, ou encore mieux parmi les groupements alkyles en C9-C13.

De façon avantageuse, R1 et R2 sont choisis parmi les groupements alkyles linéaires.

Préférentiellement R1 et R2 représentent des groupements ayant au plus quatre atomes de carbone de différence. Selon une variante, R1 et R2 représentent le même groupement.

Encore plus préférentiellement R1 et R2 représentent un alkyle linéaire en C11 ou un alkyle linéaire en C13. Ainsi, selon ce mode de réalisation préféré, le composé de formule (II) est le tri-laurate de glycérol ou le tri-myristate de glycérol et le composé de formule (I) est le laurate de 4-benzyloxyphényléthanol.

Selon un autre mode de réalisation préféré, le composé de formule (II) est le tri-laurate de glycérol ou le tri-myristate de glycérol et le composé de formule (I) est le myristate de 4-benzyloxyphényléthanol.

Avantageusement, le mélange (C) comprend un ratio en masse des composés (II)/(I) allant de 10/1 à 1/4, préférentiellement de 5/1 à 1/2, encore mieux de 3/1 à 1/1.

De façon préférée, le mélange (C) est un mélange de tri-laurate de glycérol / laurate de 4-benzyloxyphényléthanol avec un ratio en masse allant de 10/1 à 1/4, préférentiellement de 5/1 à 1/2, encore mieux de 3/1 à 1/1.

Selon une autre variante préférée, le mélange (C) est un mélange de tri-myristate de glycérol / laurate de 4-benzyloxyphényléthanol avec un ratio en masse allant de 10/1 à 1/4, préférentiellement de 5/1 à 1/2, encore mieux de 3/1 à 1/1.

Le mélange peut éventuellement comprendre d'autres composés de type esters, alcools, acides carboxyliques, cétones, amides, composés aromatiques, dès lors que les caractéristiques d'hystérésis ne sont pas modifiées. Dans ce cas, de préférence les autres constituants du mélange (C) peuvent représenter jusqu'à 20 % en poids par rapport au poids total de (C). Comme exemples de tels composés, on peut citer : les acides gras saturés tels que l'acide décanoïque, l'acide dodécanoïque, l'acide tétradécanoïque, l'acide pentadécanoïque, l'acide hexadécanoïque, l'acide heptadécanoïque, l'acide octadécanoïque, l'acide nonadécanoïque, l'acide icosanoïque, l'acide docosanoïque, l'acide tétradocosanoïque, l'acide hexadocosanoïque, l'acide octadocosanoïque ; les alcools à chaîne longue tels que l'alcool caprylique, l'alcool laurylique, l'alcool myristique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool béhénylique, l'alcool isostéarylique, l'alcool palmitoléique ; les amides des acides gras décrits ci-dessus, les esters des acides gras et des alcools décrits ci-dessus, les esters des acides gras décrits ci-dessus et de polyols tels que le glycérol, le propylène glycol, l'éthylène glycol ; les éthers des alcools gras décrits ci-dessus ; des composés aromatiques tels que le diphenylpropanedione, le dibenzyloxybenzène, le diphenoxybenzène, le diisopropyl-naphthalène, le benzylbiphényle, le benzylnaphthyl éther, le dibenzyl sulfoxyde, le diméthyltéréphtalate, le diphenylcarbonate, le diphenylsulfone, le fluoranthène, le fluorène, le méthylhydroxynaphthalate, le phénylhydroxynaphthalate, le stéranilide.

Le composant (II) peut être mis en œuvre dans le mélange (C) sous la forme d'un mélange qui peut comprendre les mono, di et tri-ester de glycérol et éventuellement du glycérol.

Avantageusement, les composants (I) et (II) représentent au moins 80% en masse de la masse totale des composants de (C), avantageusement au moins 90% en masse, encore mieux au moins 95% en masse. Selon une variante préférée, (C) est essentiellement composé de (I) et (II), encore mieux de (IA) et (II).

Formulation des microcapsules :

Les composants (A), (B) et (C) sont avantageusement présents dans la formulation de microcapsule dans les proportions correspondant aux plages suivantes :

- 1 part en poids de (A)
- de 0,1 à 50 parts en poids de (B),
- de 1 à 800 parts en poids de (C).

Préférentiellement, la formulation de microcapsule comprend :

- 1 part en poids de (A)
- de 0,5 à 20 parts en poids de (B),
- de 5 à 200 parts en poids de (C).

Outre les composants (A), (B) et (C), la formule peut comprendre des additifs classiques, dès lors qu'ils ne dégradent pas les qualités colorantes des microcapsules ni le comportement d'hystérésis. On peut citer comme exemples et de façon non limitative : des antioxydants, des absorbeurs de lumière ultraviolette, des absorbants infrarouges, des assistants de dissolution, des agents conservateurs.

De plus, des pigments ou des colorants non thermochromiques classiques peuvent être ajoutés à la formulation. Dans ce cas, au lieu d'un changement d'état coloré/décoloré, on assiste à un changement d'état couleur (1) / couleur (2) de la formulation.

Préférentiellement, les composants (A), (B) et (C) représentent au moins 80% en masse de la masse totale de la formulation présente dans la microcapsule, avantageusement au moins 90% en masse, encore mieux au moins 95% en masse.

Selon une variante préférée, la formulation présente dans la microcapsule est essentiellement composé de (A), (B) et (C).

Les composants (A), (B) et (C) et éventuellement les autres composants sont formulés de façon connue sous forme de microcapsules. La formulation dans des microcapsules permet de protéger le mélange de (A), (B) et (C) des autres composants de la formulation cosmétique ou de tatouage et de permettre le maintien des propriétés thermochromiques au cours du

temps. L'avantage de la micro-encapsulation est de conserver l'intégrité chimique de chaque composition thermochromique (par exemple (A) + (B) + (C)) et de la protéger de l'environnement extérieur. Les produits nécessaires pour réaliser la micro-encapsulation ne doivent pas réagir avec la composition thermochromique. La taille des microcapsules dépend de plusieurs facteurs tels que la concentration et le type de produit utilisé pour la micro-encapsulation. La micro encapsulation est réalisée au moyens de techniques connues telles que la polymérisation inter-faciale, la polymérisation in-situ, le revêtement par réticulation en phase liquide, la séparation de phase à partir d'une solution aqueuse, la séparation de phase à partir d'une solution organique, le revêtement par suspension en milieu gazeux, un refroidissement par dispersion à l'état fondu, un séchage par atomisation. La surface de la microcapsule peut être revêtue d'une couche de résine de façon à améliorer sa stabilité et/ou ses propriétés de surface. Par exemple, on peut réaliser une polymérisation interfaciale d'un système d'isocyanate, une polymérisation in situ d'une résine époxy ou de mélamine.

Le matériau dont sont composées les parois des microcapsules est avantageusement choisi parmi : les polyamides, les polyesters, les polyuréthanes, les résines urée-formaldéhyde, les résines époxy, les résines mélamine-formaldéhyde, le polyéthylène, le polystyrène, les polysiloxanes.

Avantageusement, les microcapsules présentent un diamètre moyen compris entre 0,5 et 50 μm , préférentiellement entre 1 et 20 μm , encore mieux entre 5 et 15 μm . Lorsque les microcapsules sont trop grandes, leur dispersion en phase liquide conduit à un système qui manque de stabilité, et la coloration n'est pas uniforme. Lorsque les microcapsules sont trop petites, il est difficile d'obtenir une coloration de haute densité, bien visible à l'œil nu.

Les microcapsules doivent être transparentes ou translucides, de façon à permettre l'expression colorée de leur contenu, et elles doivent être stables jusqu'à au moins 90°C.

Formulation cosmétique ou dermatologique :

Les microcapsules de l'invention peuvent être mises en œuvre dans tout type de formulation cosmétique ou dermatologique comme par exemple : rouge à lèvres, fond de teint, poudre, crayon de maquillage. De préférence, elles sont mises en œuvre dans des compositions destinées à une application aux phanères, qui présentent une moindre sensibilité à la température comparativement à la peau. Par exemple, on peut citer une composition de laque pour les cheveux, une composition de mascara, une composition de vernis à ongles, des faux ongles, une composition de coloration de faux-ongles. Le support cosmétique est choisi parmi les supports connus qui sont compatibles avec l'emploi des microcapsules de l'invention.

La composition cosmétique ou dermatologique peut comprendre plusieurs microcapsules distinctes se différenciant par leur couleur et/ou leurs températures d'hystérésis.

De façon avantageuse, l'invention concerne la mise en œuvre des microcapsules dans des formulations de vernis à ongles.

De façon connue, une composition de vernis à ongles comprend un polymère filmogène, comme par exemple de la nitrocellulose, une ou plusieurs résines, comme par exemple les résines tosyl-formaldéhyde, un ou plusieurs plastifiants, comme par exemple le camphre, des agents de rhéologie, comme le stearalkonium hectorite, qui agit comme épaississant, des agents anti-UV, des solvants. La composition de vernis à ongles peut également comprendre un ou plusieurs pigments, des colorants, des nacres. Dans ce cas, au lieu d'un changement d'état coloré/décoloré, on assiste à un changement d'état couleur (1) / couleur (2) de la composition.

La composition cosmétique ou dermatologique peut comprendre tout composant habituellement connu pour la formulation d'un support cosmétique ou dermatologique, dès lors qu'il ne dégrade pas les microcapsules. On peut citer notamment : les solvants, aqueux ou organiques notamment alcooliques, les polymères, les tensio-actifs, les corps gras tels que les huiles et les cires, les agents épaississants, les agents conservateurs, les charges, les colorants, les pigments.

Formulation de tatouage :

Les compositions de tatouage comprennent habituellement des pigments dilués dans un support. Le support de tatouage est généralement de l'éthanol, mais il peut aussi comprendre de l'eau, du propylène glycol, de la glycérine.

La composition de tatouage peut comprendre plusieurs microcapsules distinctes se différenciant par leur couleur et/ou leurs températures d'hystérésis.

La composition de tatouage peut également comprendre un ou plusieurs pigments classiques de tatouage. Dans ce cas, au lieu d'un changement d'état coloré/décoloré, on assiste à un changement d'état couleur (1) / couleur (2) de la composition.

Procédé de maquillage, procédé de tatouage :

La composition de maquillage est appliquée de façon connue au moyen de tout applicateur adapté. Par exemple, la composition de vernis à ongles est appliquée au moyen d'un pinceau. S'il s'agit d'une laque, elle peut être appliquée par vaporisation. Pour un mascara, elle est déposée de façon connue au moyen d'une brosse.

La composition de tatouage est appliquée de façon connue au moyen d'aiguilles adaptées.

On peut choisir d'appliquer la composition de maquillage sur tout ou partie du support concerné, par exemple, la composition de vernis peut être appliquée sur une partie ou sur la totalité des ongles.

La composition de maquillage ou de tatouage peut être appliquée au travers d'un masque de façon à cerner les contours de la zone dessinée de façon précise.

Après séchage, l'utilisateur de la composition de maquillage ou de tatouage choisit l'apparence qu'il veut donner à la composition : S'il souhaite voir apparaître la coloration présente dans les microcapsules, il soumet la zone concernée à un refroidissement. De façon connue, le traitement de refroidissement peut consister en un trempage dans une eau réfrigérée, une ventilation par un courant d'air froid, un massage au moyen de glaçons. S'il souhaite ne pas voir apparaître la coloration présente dans les microcapsules, il soumet la zone concernée à un chauffage. De façon connue, le traitement de chauffage peut consister en un trempage dans une eau chaude, une ventilation par un courant d'air chaud, au moyen d'un sèche-cheveux par exemple, ou l'application d'une serviette chaude. La qualité des microcapsules de l'invention permet d'obtenir l'état de coloration/décoloration souhaité en quelques secondes de traitement. Ensuite, tant que les zones maquillées ou tatouées sont maintenues à une température ambiante, sur une plage de températures qui peut aller de 15 à 35°C, et même de 10 à 40°C, l'état choisi est conservé. Lorsque l'utilisateur choisit de changer l'état de coloration/décoloration de départ, il lui suffit d'appliquer un nouveau traitement, qui, lui aussi, sera conservé après retour à la température ambiante. Il faut noter que le traitement peut être appliqué à une partie seulement ou à la totalité de la zone maquillée ou tatouée. Ainsi, il est possible que la composition de microcapsules soit dans un état coloré sur une partie de la surface maquillée ou tatouée et décolorée sur une autre partie de la surface maquillée ou tatouée. La répétition des cycles de coloration-décoloration ne dégrade pas la qualité du maquillage ou du tatouage, la couleur conservant son intensité et sa teinte.

Partie expérimentale :

Matières premières commerciales :

- Résine mélamine formaldéhyde : Cymel ® 385 commercialisé par la société Allnex
- Trilaurate de glycérol : Dynasan ® 112 commercialisé par la société Sasol
- Trimyrystate de glycérol : Dynasan ® 114 commercialisé par la société Sasol
- Leuco colorant : Black XV commercialisé par la société Yamamoto Chemicals

Matières premières préparées au laboratoire :

Protocole 1 : Synthèse du dodécanoate de 2-[4-(Benzyloxy)phényl]éthyle

A une solution de 2-(4-hydroxyphényl)-éthanol (5.0 g, 36.23 mmol) dans du DMF anhydre (20 mL), est ajouté K_2CO_3 (15.0 g, 108.7 mmol) et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 30 minutes. Puis du bromure de benzyloxy (6.24 g, 36.5 mmol) est ajouté au mélange et la réaction est laissée sous agitation à température ambiante pendant 4h. Le milieu réactionnel est neutralisé avec de l'eau (200 mL) et de l'acétate d'éthyle (200 mL) est ajouté. La phase organique est séparée et la phase aqueuse est extraite une fois de plus avec de l'acétate d'éthyle (100mL).

Les phases organiques sont regroupées et lavées avec de l'eau (3x100 mL), une solution saturée de NaCl (100 mL), et séchées sur du sulfate de sodium. La phase organique est filtrée et évaporée sous pression réduite pour conduire au 2-[4-(Benzyloxy)phényl]éthanol (solide blanc, 8g, 97%).

A une solution de 2-[4-(Benzyloxy)phényl]éthanol (25g, 109 mmol) dans la pyridine (350 mL), est ajouté du chlorure d'acide dodécanoïque (38.8 mL). Le milieu est laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 jours. Puis le milieu est neutralisé avec de l'eau (10 mL) puis évaporé sous pression réduite. Le résidu est solubilisé dans du cyclohexane (200mL) et lavé par de l'eau (3x200 mL). La phase organique est récupérée, séchée sur sulfate de sodium et évaporée sous pression réduite pour conduire au dodécanoate de 2-[4-(Benzyloxy)phényl]éthyle (solide blanc, 44.7g, 99%).

Exemple 1 :

Protocole 2 : Préparation de la composition de microcapsules de pigment thermochrome :

- Etape 1 : dans une solution S1 de 100 grammes d'eau sont dispersés 2 g d'alginate de sodium et 0,7 g de résine mélamine formaldéhyde.

- Etape 2 :

On prépare une composition S2 par dissolution à chaud (70°C) d'un mélange comprenant :

- 2 g de leuco colorant Black XV (composant A),
- 10 g de bis-phénol A (composant B)
- 26,4 g de 4-laurate de benzyloxyphényléthyl et 53,6 g de trilaurate de glycéryle (composant C).

- Etape 3 :

La solution S2 est versée dans la solution S1 sous agitation (5 550 tours/min) pendant deux minutes, puis 25 grammes d'une solution à 25 % de mélamine formaldéhyde dans 75 % d'eau

sont versés lentement. L'émulsion résultante est transférée sous agitation lente à 700 tours /min, et maintenue dans un bain-marie pendant 8 heures.

Après le refroidissement de la suspension de microcapsules obtenue, on observe une température de décoloration de 52°C et une température de recoloration, en noir de 15°C.

Exemple 2 :

On applique le protocole 2 suivant l'exemple 1 en mettant en œuvre 2 g de colorant Lactone crystal violet (composant A) et 10 g de galate de docécyle en remplacement du bisphénol A (composant B).

Exemple 3 (comparatif) :

On applique le protocole 2 suivant l'exemple 1 en mettant en œuvre 80 g de trilaurate de glycéryle en remplacement du mélange nommé composant C.

Après le refroidissement de la suspension de microcapsules obtenue, on observe une température de début de décoloration de 60°C et une température de recoloration, en noir de 0°C.

Exemple 4 (comparatif) :

On applique le protocole 2 suivant l'exemple 1 en mettant en œuvre 80 g de 4-laurate de benzyloxyphényléthyl en remplacement du mélange nommé composant C.

Après le refroidissement de la suspension de microcapsules obtenue, on observe une température de début de décoloration de 30°C et une température de recoloration, en noir de 5°C.

Exemples 5 à 7 et contre-exemples 8 à 11 :

On applique le protocole 2 suivant l'exemple 1 en mettant en œuvre les matières premières décrites dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous, dans les quantités indiquées :

	Composant A (Leuco colorant)	Composant B bisphénol		Composé (I)	Composé (II)
		A	S		
Exemple 5	Noir / 6,20 g	14 g	3 g	BOPE / 19 g	GM / 55 g
Exemple 6	Bleu foncé / 1,5 g	6,5 g	3 g	BOPE / 29,5 g	GM / 56,5 g
Exemple 7	Bleu foncé / 1 g	-	5 g	BOPE / 33 g	GM / 58 g

Tableau 1 : exemples 5, 6 et 7 selon l'invention

	Composant A (Leuco colorant)	Composant B bisphénol		Composé (I) ou autre	Composé (II) ou autre
		A	S		
Exemple 8	Bleu Reflex / 4 g	14 g	-	BOPE / 79 g	-
Exemple 9	Vert / 1 g	-	6 g	-	GT / 90 g
Exemple 10	Rouge / 1g	-	8,8 g	MP / 20 g	GT / 64 g
Exemple 11	Noir / 6,20 g	15 g	-	-	GT / 27 g GM / 49 g

Tableau 2 : exemples comparatifs

BOPE : 4-laurate de benzyloxyphényléthyl

GM : Trimyrystate de glycérol

GT : Trilaurate de glycérol

MP : palmitate de méthyle

Les quantités sont données en gramme de chaque composant

Les températures caractéristiques des exemples 5 à 7 et des contre-exemples 8 à 11 sont rapportées dans le tableau 3 ci-dessous :

Exemple	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
5	15	20	41	50
6	15	18	41	52
7	14	17	38	50
8	0	25	50	60
9	6	10	30	35
10	6	8	15	34
11	20	25	43	50

Tableau 3 : températures caractéristiques des exemples 5 à 7 et des contre-exemples 8 à 11

Exemple de Formulation 1 : Composition de vernis à ongles

On prépare une composition de vernis à ongles en mélangeant les composants suivants. Les quantités données dans le tableau 4 sont des pourcentages massiques.

Composant	Quantité
Nitrocellulose	15 %
Résine Toluènesulfonamide formaldéhyde (Santolite MHP) ®	7 %
Dibutylphthalate	5 %
Camphre	2,5 %
Stearalkonium hectorite	1,2 %
Benzophénone	0,2%
Composition de microcapsules (*)	1 %
Acétate de butyle / Acétate d'éthyle 50/50	Qsp 100

Tableau 4 : composition de vernis à ongles

(*) obtenue suivant le protocole 2, exemple 1

La composition de vernis est appliquée sur les ongles et laissée à sécher. On observe ensuite la coloration / décoloration aux températures attendues de 15°C / 52°C en plongeant la main quelques instants dans l'eau froide ou chaude ou en chauffant au sèche cheveux.

Exemple de Formulation 2 : Composition de tatouage

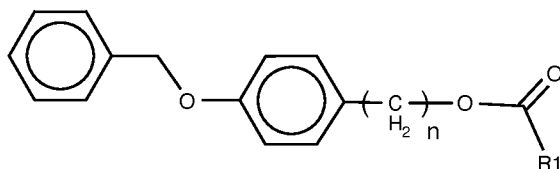
Composition de microcapsules obtenue suivant le protocole 2, exemple 2 est diluée dans de l'alcool de façon à permettre son injection sous-cutanée.

La composition de tatouage est appliquée sous la peau. On observe ensuite la coloration / décoloration aux températures attendues de 15°C / 52°C en plongeant la main quelques instants dans l'eau froide ou chaude ou en chauffant au sèche cheveux.

REVENDICATIONS**1. Microcapsules comprenant :**

- (A) au moins un composé leuco colorant donneur d'électrons,
 (B) au moins un composé accepteur d'électrons,
 (C) un mélange comprenant

- au moins un composé de formule (I)

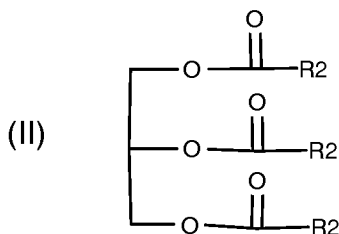


(I)

dans laquelle R1 représente un groupement alkyle ou alcényle en C5-C23, n représente un entier allant de 1 à 6,

et

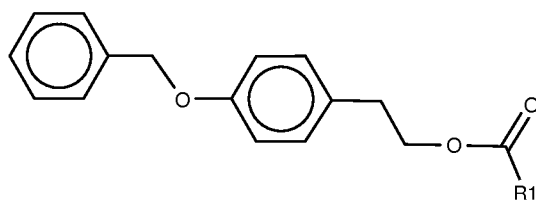
- au moins un composé de formule (II)



(II)

dans laquelle R2 représente un groupement alkyle ou alcényle en C5-C23.

2. Microcapsules selon la revendication 1, dans lesquelles le composé (I) est un ester du 4-benzyloxyphényléthyl de formule (IA), dans laquelle R1 représente un groupement alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, en C5-C23 :



(IA)

3. Microcapsules selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, dans lesquelles le composé de formule (II) est le tri-laurate de glycérol et le composé de formule (I) est le laurate de 4-benzyloxyphényléthyl.
4. Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lesquelles le composé de formule (II) est le tri-myristate de glycérol et le composé de formule (I) est le laurate de 4-benzyloxyphényléthyl.
5. Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lesquelles le ratio en masse des composés (II)/(I) dans le mélange (C) va de 10/1 à 1/4, préférentiellement de 5/1 à 1/2, encore mieux de 3/1 à 1/1.
6. Microcapsules selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, qui présentent une température de décoloration dans une gamme allant de 32 à 55°C, préférentiellement de 35 à 50°C, et une température de recoloration dans une gamme allant de 2 à 20°C, préférentiellement de 5 à 15°C.
7. Composition cosmétique ou dermatologique comprenant des microcapsules selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans un support cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable.

8. Composition cosmétique ou dermatologique selon la revendication 7, dans laquelle le support est adapté au maquillage des phanères, de préférence la composition est une composition de vernis à ongles.

9. Composition de tatouage comprenant des microcapsules selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans un support adapté pour une injection sous-cutanée.

10. Procédé de maquillage ou de tatouage qui comprend :

- l'application sur la peau ou les phanères, préférentiellement les ongles, d'une composition de maquillage selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, ou l'injection sous-cutanée d'une composition de tatouage selon la revendication 9,

et

- l'application au maquillage ou au tatouage d'une température allant : soit de 32 à 55°C, préférentiellement de 35 à 50°C, soit de 2 à 20°C, préférentiellement de 5 à 15°C.

11. Procédé selon la revendication 10, qui comprend :

- l'application sur la peau ou les phanères, préférentiellement les ongles, d'une composition de maquillage selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, ou l'injection sous-cutanée d'une composition de tatouage selon la revendication 9,

et

- l'application au maquillage ou au tatouage d'au moins un cycle de traitement thermique à au moins une partie du maquillage ou du tatouage, entraînant la décoloration et la recoloration ou le changement de couleur du maquillage ou du tatouage.

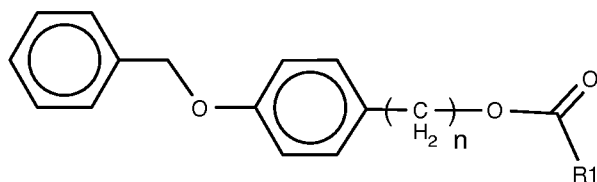
12. Utilisation de microcapsules comprenant :

(A) au moins un composé leuco colorant donneur d'électrons,

(B) au moins un composé accepteur d'électrons,

(C) un mélange comprenant

au moins un composé de formule (I)

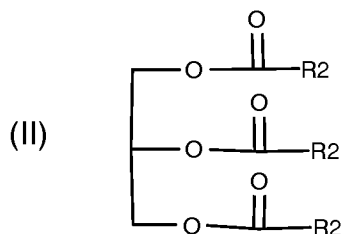


(I)

dans laquelle R1 représente un groupement alkyle ou alcényle en C5-C23, n représente un entier allant de 1 à 6,

et

au moins un composé de formule (II)



(II)

dans laquelle R2 représente un groupement alkyle ou alcényle en C5-C23,

pour la fabrication d'une composition thermochromique destinée à une application cosmétique ou dermatologique ou une application de tatouage.

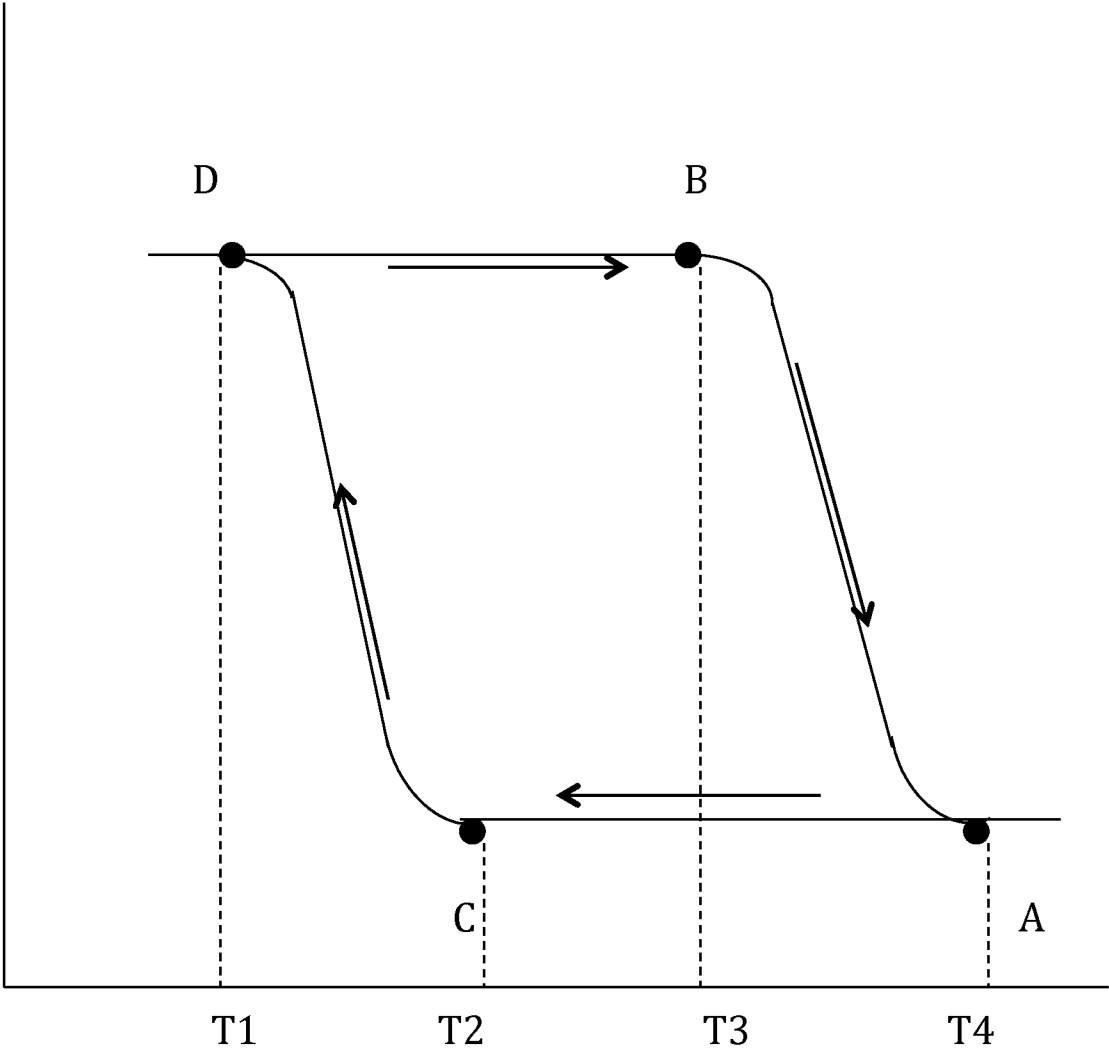


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	A61K8/34 A61Q1/10	A61K8/37 A61Q3/02
	A61Q1/02 A61K8/49	A61Q1/04 A61Q5/06
		A61Q1/08 A61K8/11
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A61K A61Q		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, BIOSIS, EMBASE, FSTA		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/200053 A1 (PILOT INK CO LTD [JP]) 18 December 2014 (2014-12-18) the whole document	1-12
Y	EP 2 772 523 A1 (PILOT CORP [JP]) 3 September 2014 (2014-09-03) paragraphs [0001], [0013], [0035] - [0053], [0064] - [0071], [0168], [0249]; claims; examples	1-12
Y	EP 1 477 320 A2 (PILOT INK CO LTD [JP]) 17 November 2004 (2004-11-17) paragraphs [0006] - [0053], [0064]; claims; examples	1-12
	----- -/-	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 July 2016		Date of mailing of the international search report 03/08/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mitchell, Gemma

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051362

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 720 301 A (KITO TSUTOMU [JP] ET AL) 19 January 1988 (1988-01-19) column 2, line 46 - column 7, line 50; claims; examples -----	1-12
A	US 2010/043819 A1 (FENG SUE [US] ET AL) 25 February 2010 (2010-02-25) the whole document -----	1-12
A	DE 102 19 296 A1 (COTY BV [NL]) 20 November 2003 (2003-11-20) the whole document -----	1-12
A	US 2012/308497 A1 (LEE YAO-CHUNG [TW]) 6 December 2012 (2012-12-06) the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/051362

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014200053	A1	18-12-2014	CN 105308150 A 03-02-2016
			EP 3009493 A1 20-04-2016
			TW 201504362 A 01-02-2015
			US 2016130455 A1 12-05-2016
			WO 2014200053 A1 18-12-2014
EP 2772523	A1	03-09-2014	CN 103998569 A 20-08-2014
			EP 2772523 A1 03-09-2014
			JP WO2013061814 A1 02-04-2015
			TW 201336980 A 16-09-2013
			US 2014291585 A1 02-10-2014
			WO 2013061814 A1 02-05-2013
EP 1477320	A2	17-11-2004	DE 602004008695 T2 12-06-2008
			EP 1477320 A2 17-11-2004
			JP 4219776 B2 04-02-2009
			JP 2005001369 A 06-01-2005
			US 2004229754 A1 18-11-2004
			US 2009050013 A1 26-02-2009
			US 2010310300 A1 09-12-2010
US 4720301	A	19-01-1988	DE 3544151 A1 19-06-1987
			FR 2591534 A1 19-06-1987
			GB 2184250 A 17-06-1987
			JP H0417154 B2 25-03-1992
			JP S60264285 A 27-12-1985
			US 4720301 A 19-01-1988
US 2010043819	A1	25-02-2010	NONE
DE 10219296	A1	20-11-2003	NONE
US 2012308497	A1	06-12-2012	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051362

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE				
INV.	A61K8/34	A61K8/37	A61Q1/02	A61Q1/04
	A61Q1/10	A61Q3/02	A61K8/49	A61Q5/06
ADD.				A61Q1/08
				A61K8/11
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)				
A61K A61Q				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)				
EPO-Internal, BIOSIS, EMBASE, FSTA				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents			no. des revendications visées
X	WO 2014/200053 A1 (PILOT INK CO LTD [JP]) 18 décembre 2014 (2014-12-18) le document en entier			1-12
Y	EP 2 772 523 A1 (PILOT CORP [JP]) 3 septembre 2014 (2014-09-03) alinéas [0001], [0013], [0035] - [0053], [0064] - [0071], [0168], [0249]; revendications; exemples			1-12
Y	EP 1 477 320 A2 (PILOT INK CO LTD [JP]) 17 novembre 2004 (2004-11-17) alinéas [0006] - [0053], [0064]; revendications; exemples			1-12
	----- -/-			
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe				
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
20 juillet 2016			03/08/2016	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale			Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Mitchell, Gemma	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 4 720 301 A (KITO TSUTOMU [JP] ET AL) 19 janvier 1988 (1988-01-19) colonne 2, ligne 46 - colonne 7, ligne 50; revendications; exemples -----	1-12
A	US 2010/043819 A1 (FENG SUE [US] ET AL) 25 février 2010 (2010-02-25) le document en entier -----	1-12
A	DE 102 19 296 A1 (COTY BV [NL]) 20 novembre 2003 (2003-11-20) le document en entier -----	1-12
A	US 2012/308497 A1 (LEE YAO-CHUNG [TW]) 6 décembre 2012 (2012-12-06) le document en entier -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051362

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014200053	A1	18-12-2014	CN 105308150 A	03-02-2016
			EP 3009493 A1	20-04-2016
			TW 201504362 A	01-02-2015
			US 2016130455 A1	12-05-2016
			WO 2014200053 A1	18-12-2014

EP 2772523	A1	03-09-2014	CN 103998569 A	20-08-2014
			EP 2772523 A1	03-09-2014
			JP WO2013061814 A1	02-04-2015
			TW 201336980 A	16-09-2013
			US 2014291585 A1	02-10-2014
			WO 2013061814 A1	02-05-2013

EP 1477320	A2	17-11-2004	DE 602004008695 T2	12-06-2008
			EP 1477320 A2	17-11-2004
			JP 4219776 B2	04-02-2009
			JP 2005001369 A	06-01-2005
			US 2004229754 A1	18-11-2004
			US 2009050013 A1	26-02-2009
			US 2010310300 A1	09-12-2010

US 4720301	A	19-01-1988	DE 3544151 A1	19-06-1987
			FR 2591534 A1	19-06-1987
			GB 2184250 A	17-06-1987
			JP H0417154 B2	25-03-1992
			JP S60264285 A	27-12-1985
			US 4720301 A	19-01-1988

US 2010043819	A1	25-02-2010	AUCUN	

DE 10219296	A1	20-11-2003	AUCUN	

US 2012308497	A1	06-12-2012	AUCUN	
