

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication :

3 065 729

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

②1 N° d'enregistrement national :

17 53678

⑤1 Int Cl⁸ : **C 07 C 69/773** (2017.01), B 43 K 7/00, C 07 C 69/
035, C 07 C 69/24, C 09 D 11/16

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 NOUVEAUX COMPOSES DE FORMULE (I) ET LEUR UTILISATION DANS DES COMPOSITIONS DE PIGMENT THERMOCHROME.

②2 Date de dépôt : 27.04.17.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 02.11.18 Bulletin 18/44.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 18.12.20 Bulletin 20/51.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : SOCIETE BIC Société anonyme —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : DEBRAUWER CHRISTELLE,
DAMIANO ANNE-LISE, BOURQUE ALEXANDER,
FOULONNEAU FRANCOIS et CHOLLET
GUILLAUME.

⑦3 Titulaire(s) : SOCIETE BIC Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

FR 3 065 729 - B1



La présente invention concerne de nouveaux composés et leur utilisation comme milieu réactionnel dans des compositions de pigment thermochrome. La présente invention vise également des microcapsules de pigment thermochrome comprenant de telles compositions de pigment thermochrome, des compositions d'encre comprenant de telles microcapsules de pigment thermochrome, et enfin des instruments d'écriture comprenant de telles compositions d'encre.

ETAT DE L'ART ANTÉRIEUR ET BUT DE L'INVENTION

Les compositions de pigment thermochrome présentent des propriétés de décoloration réversible liées à un changement de température. Ces compositions trouvent application lorsqu'un marquage à l'encre exige des effaçages répétés.

L'effet thermochrome d'une encre fonctionne grâce à l'association des trois composés suivants :

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

(B) au moins un composé accepteur d'électrons ou développeur de couleur, et

(C) au moins un composé servant de milieu réactionnel capable de conduire à une réaction d'acceptation/don d'électrons réversible attribuable aux composés (A) et (B) ou agent régulateur de changement de température.

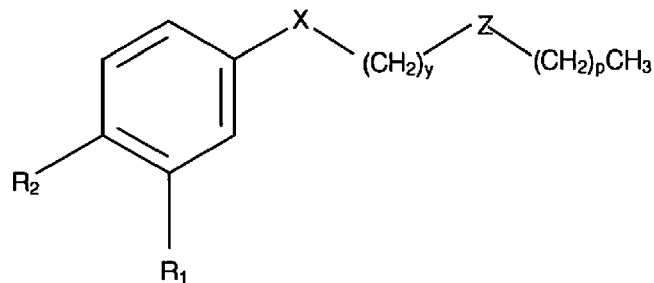
Les changements de température provoquent réversiblement la coloration ou la décoloration des encres. Ainsi, l'augmentation de chaleur va provoquer l'effacement de l'encre, tandis qu'un refroidissement provoquera son apparition. Ces changements suivent le schéma de la **Figure 1**. Sur ce schéma, la température de début de disparition de la couleur de l'encre est T3, celle à laquelle la couleur de l'encre a totalement disparue est T4 et TG est la température médium entre T3 et T4. A l'inverse, la température de début de réapparition de la couleur de l'encre est T2, celle à laquelle la couleur de l'encre a totalement réapparu est T1 et TH est la température se trouvant au milieu entre T1 et T2. On appelle largeur d'hystérésis de changement de couleur (ΔH), la plage entre (TH) et (TG).

De manière surprenante, les Inventeurs ont découverts de nouveaux composés permettant la préparation de microcapsules de pigment thermochrome présentant des plages de températures de fusion et de cristallisation optimales correspondant respectivement aux températures de décoloration et de recoloration de ces compositions. Les composés de l'invention présentent ainsi de nombreux avantages à

être utilisés comme agent régulateur de changement de température dans des encres thermochromes : ils présentent des caractéristiques d'hystérésis remarquables et un contraste de couleurs extrêmement élevé entre l'état coloré et l'état décoloré. Les nouveaux composés de l'invention ont en outre l'avantage de pouvoir être préparé via un procédé écologique, c'est-à-dire à partir d'un produit recyclé et biosourcé, le 3-pentadécylphénol, provenant des déchets de la production des noix de cajou.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Selon un premier aspect, la présente invention a pour objet un composé répondant à la formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle :

- X représente O ou une liaison simple,
- Z représente COO ou OCO,
- R₁ représente O-alkyle, H ou (CH₂)_mCH₃,
- R₂ représente OCO(CH₂)_nCH₃ ou H,
- y = 0-3,
- m = 12-18,
- n = 12-18,
- p = 8-18, et

à la condition que lorsque X représente O, y soit différent de 0, et à l'exclusion du composé dans lequel X représente O, Z représente OCO, R₁ et R₂ représentent H, y = 2 et p = 16, et du composé dans lequel X représente une liaison simple, Z représente COO, R₁ et R₂ représentent H, y = 2 et p = 17.

Au sens de la présente invention :

- lorsque Z = OCO : l'atome d'oxygène est attaché au groupe (CH₂)_y et le groupe carbonyle à la chaîne (CH₂)_pCH₃, et

- lorsque $Z = \text{COO}$: le groupe carbonyle est attaché à la chaîne $(\text{CH}_2)_y$ et l'atome d'oxygène à la chaîne $(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$.

Dans la formule (I) ci-dessus, X est de préférence une liaison simple et Z représente de préférence OCO.

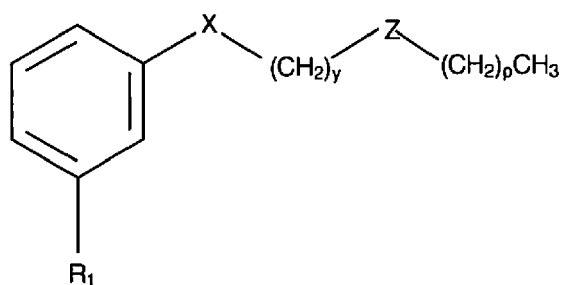
5 Dans la formule (I) ci-dessus, y peut être indépendamment choisi parmi un des entiers suivants : 0, 1, 2 ou 3.

Dans la formule (I) ci-dessus, m peut être indépendamment choisi parmi un des entiers suivants : 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18.

10 Dans la formule (I) ci-dessus, n peut être indépendamment choisi parmi un des entiers suivants : 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18.

Dans la formule (I) ci-dessus, p peut être indépendamment choisi parmi un des entiers suivants : 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé de (C) répond à la formule (I_a) suivante :



15

dans laquelle :

- X représente O ou une liaison simple,
- Z représente COO ou OCO,
- 20 - R₁ représente O-C₁₋₆alkyle, H ou (CH₂)_mCH₃,
- y = 0-3,
- m = 12-18, et
- p = 8-18.

25 Avantageusement, dans la formule (I_a) de l'invention, X est une liaison simple, Z représente de préférence OCO, et y = 0.

Avantageusement, dans la formule (I_a) de l'invention, R₁ représente (CH₂)_mCH₃.

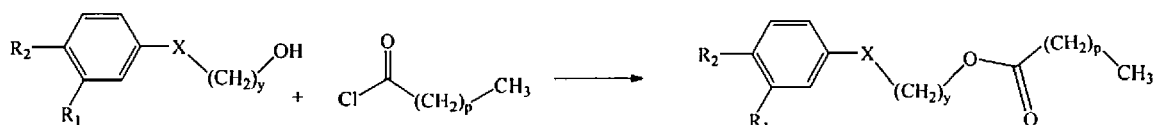
Selon un mode de réalisation encore plus préféré, dans la formule (I_a) ci-dessus :

- X représente une liaison simple,

- Z représente OCO,
 - R₁ représente (CH₂)_mCH₃,
 - y = 0,
 - m = 12-18, et
- 5
- p = 8-18.

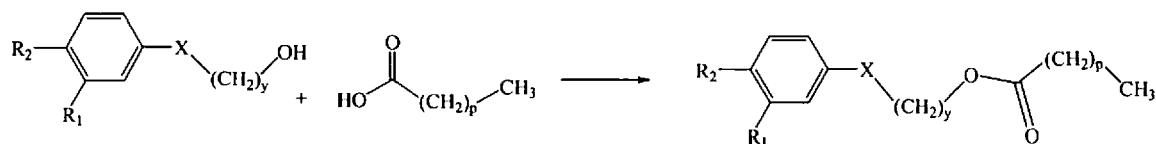
Les composés de formule (I) de l'invention peuvent être synthétisés selon quatre voies de synthèse différentes.

La première voie de synthèse répond au schéma réactionnel suivant :



- 10 Dans cette première voie de synthèse, l'alcool est solubilisé avec un catalyseur dans un solvant polaire aprotique, tel que le tétrahydrofurane (THF). Le catalyseur est de préférence une base volatile comme la triéthylamine. Le mélange est maintenu à froid, à une température allant de -20 à 20°C, préférentiellement de 0 à 20°C. Le mélange est maintenu à froid dans un bain de glace ou dans un bain de CO₂ solide
- 15 plongé dans un solvant tel que l'acétone ou l'éthanol. Le mélange est avantageusement rendu inerte par ajout d'azote. Le chlorure d'acide est ensuite ajouté lentement, de préférence au goutte-à-goutte, pendant une durée allant de 15 à 60 minutes, de préférence en 30 minutes. Le ratio alcool/chlorure d'acide utilisé est de préférence de 1,1/1 à 1/1,1, et encore plus préférentiellement de 1/1. La température
- 20 est ensuite élevée à température ambiante (25°C), et le mélange maintenu à cette température pendant 1 à 3 heures, de préférence pendant 2 heures, sous agitation. Le composé de formule (I) obtenu est ensuite purifié par recristallisation.

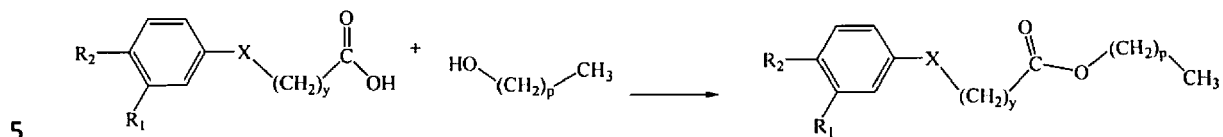
La deuxième voie de synthèse répond au schéma réactionnel suivant :



- 25 Dans cette deuxième voie de synthèse, l'alcool possède un point de fusion inférieur à 60°C et joue le rôle de solvant. Il est utilisé en excès, de préférence à un ratio alcool/acide carboxylique de 1,5/1 à 3/1, et encore plus préférentiellement de 2/1. Le mélange d'alcool et d'acide carboxylique est chauffé en présence de catalyseur à une température allant de 120 à 200°C, et de préférence de 140 à 160°C, sous
- 30 pression réduite, de préférence entre 200 et 800 mbar, jusqu'à ce que l'acide soit

totallement consommé. Le catalyseur est de préférence un acide soluble dans l'eau, tel que l'acide paratoluènesulfonique. Le composé de formule (I) obtenu est ensuite purifié par recristallisation.

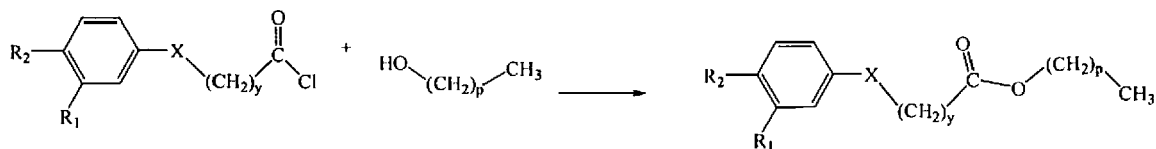
La troisième voie de synthèse répond au schéma réactionnel suivant :



Dans cette troisième voie de synthèse, l'alcool possède un point de fusion inférieur à 60°C et joue le rôle de solvant. Il est utilisé en excès, de préférence à un ratio alcool/acide aromatique de 1,5/1 à 3/1, et encore plus préférentiellement de 2/1. Le mélange d'alcool et d'acide aromatique est chauffé en présence de catalyseur à une température allant de 120 à 200°C, et de préférence de 140 à 160°C, sous pression réduite, de préférence entre 200 et 800 mbar, jusqu'à ce que l'acide soit totallement consommé. Le catalyseur est de préférence un acide soluble dans l'eau, tel que l'acide paratoluènesulfonique. Le composé de formule (I) obtenu est ensuite purifié par recristallisation.

10

15 La quatrième voie de synthèse répond au schéma réactionnel suivant :

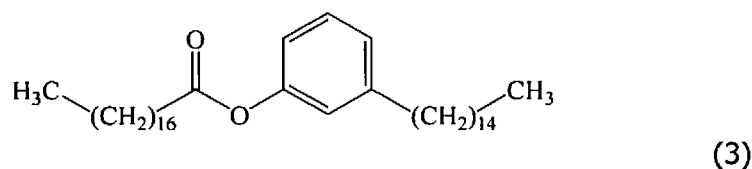
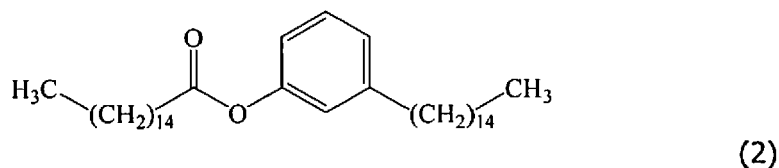
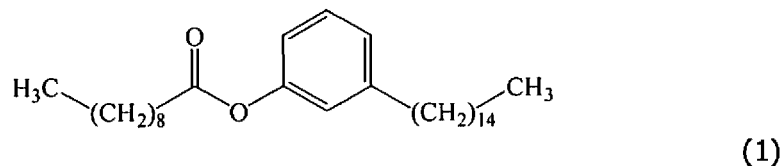


Dans cette quatrième voie de synthèse, l'alcool est solubilisé avec un catalyseur dans un solvant polaire aprotique, tel que le tétrahydrofurane (THF). Le catalyseur est de préférence une base volatile comme la triéthylamine. Le mélange est maintenu à froid, à une température allant de -20 à 20°C, préférentiellement de 0 à 20°C. Le mélange est maintenu à froid dans un bain de glace ou dans un bain de CO₂ solide plongé dans un solvant tel que l'acétone ou l'éthanol. Le mélange est avantageusement rendu inerte par ajout d'azote. Le chlorure d'acide est ensuite ajouté lentement, de préférence au goutte-à-goutte, pendant une durée allant de 15 à 60 minutes, de préférence en 30 minutes. Le ratio alcool/chlorure d'acide utilisé est de préférence de 1,1/1 à 1/1,1, et encore plus préférentiellement de 1/1. La température est ensuite élevée à température ambiante (25°C), et le mélange maintenu à cette température pendant 1 à 3 heures, de préférence pendant 2 heures, sous agitation. Le composé de formule (I) obtenu est ensuite purifié par recristallisation.

20

25

Le composé de formule (I) de l'invention est de préférence choisi parmi les composés suivants :



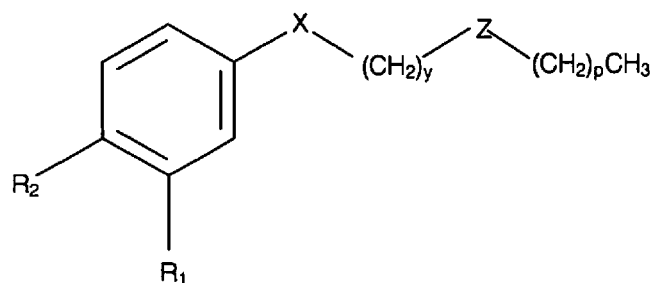
5

La température de fusion du composé de formule (I) de l'invention peut varier de 20 à 80°C, de préférence de 30 à 80°C, et encore plus préférentiellement de 40 à 70°C. C'est cette température de fusion optimale qui fait que le composé de formule (I) de l'invention est un composé idéal qui présente les propriétés requises pour être utilisé comme agent régulateur de changement de température dans des compositions de pigment thermochrome.

Ainsi, un autre objet de l'invention vise une composition de pigment thermochrome comprenant :

- (A) au moins un composé organique colorant donneur d'électrons ou leuco-colorant,
 (B) au moins un composé accepteur d'électrons ou développeur de couleur, et
 (C) au moins un composé de formule (I) répondant à la formule suivante :

15



(I)

dans laquelle :

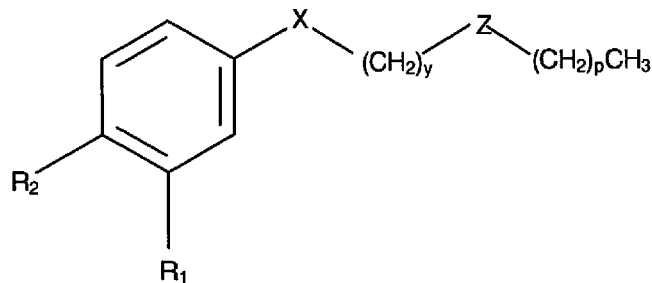
20

- X représente O ou une liaison simple,

- Z représente COO ou OCO,
- R₁ représente O-alkyle, H ou (CH₂)_mCH₃,
- R₂ représente OCO(CH₂)_nCH₃ ou H,
- y = 0-3,
- 5 - m = 12-18,
- n = 12-18,
- p = 8-18, et

à la condition que lorsque X représente O, y soit différent de 0.

10 Dans la composition de pigment thermochrome de l'invention, le composé (C) répond de préférence à la formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle :

- X représente O ou une liaison simple,
- 15 - Z représente COO ou OCO,
- R₁ représente O-alkyle, H ou (CH₂)_mCH₃,
- R₂ représente OCO(CH₂)_nCH₃ ou H,
- y = 0-3,
- m = 12-18,
- 20 - n = 12-18,
- p = 8-18, et

à la condition que lorsque X représente O, y soit différent de 0, et

à l'exclusion du composé dans lequel X représente O, Z représente OCO, R₁ et R₂ représentent H, y = 2 et p = 16, et du composé dans lequel X représente une liaison simple, Z représente COO, R₁ et R₂ représentent H, y = 2 et p = 17.

25 Dans la formule (I) ci-dessus du composé (C) présent dans la composition de pigment thermochrome de l'invention, X est de préférence une liaison simple et Z représente de préférence OCO.

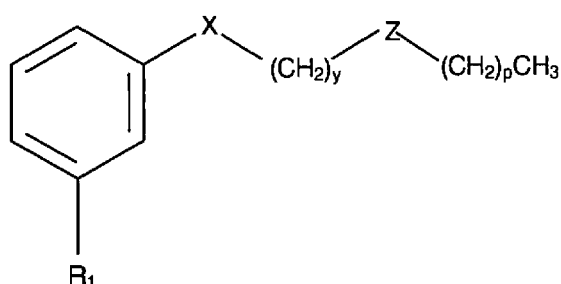
Dans la formule (I) ci-dessus du composé (C) présent dans la composition de pigment thermochrome de l'invention, y peut être indépendamment choisi parmi un des entiers suivants : 0, 1, 2 ou 3.

5 Dans la formule (I) ci-dessus du composé (C) présent dans la composition de pigment thermochrome de l'invention, m peut être indépendamment choisi parmi un des entiers suivants : 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18.

Dans la formule (I) ci-dessus du composé (C) présent dans la composition de pigment thermochrome de l'invention, n peut être indépendamment choisi parmi un des entiers suivants : 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18.

10 Dans la formule (I) ci-dessus du composé (C) présent dans la composition de pigment thermochrome de l'invention, p peut être indépendamment choisi parmi un des entiers suivants : 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18.

Selon un mode de réalisation préféré, le composé (C) présent dans la composition de pigment thermochrome de l'invention répond à la formule (I_a)
15 suivante :



dans laquelle :

- X représente O ou une liaison simple,
- 20 - Z représente COO ou OCO,
- R₁ représente O-C₁₋₆alkyle, H ou (CH₂)_mCH₃,
- y = 0-3,
- m = 12-18, et
- p = 8-18.

25 Avantageusement, dans la formule (I_a) du composé (C) présent dans la composition de pigment thermochrome de l'invention, X est une liaison simple, Z représente de préférence OCO, et y = 0.

Avantageusement, dans la formule (I_a) du composé (C) présent dans la composition de pigment thermochrome de l'invention, R₁ représente (CH₂)_mCH₃.

Selon un mode de réalisation encore plus préféré, dans la formule (I_a) ci-dessus du composé (C) présent dans la composition de pigment thermochrome de l'invention :

- X représente une liaison simple,
- Z représente OCO,
- 5 - R₁ représente (CH₂)_mCH₃,
- $\gamma = 0$,
- $m = 12-18$, et
- $p = 8-18$.

10 Les taux en poids des composés (A), (B) et (C) sont influencés par la nature et la concentration de chacun de ces composés.

Le taux en poids de composé organique colorant donneur d'électrons (A) peut varier de 1 à 10%, de préférence de 1 à 6%, et encore plus préférentiellement de 2 à 4%, en poids par rapport au poids total de la composition de pigment thermochrome.

15 Le taux en poids de composé accepteur d'électrons (B) peut varier de 1 à 20%, de préférence de 1 à 14%, et encore plus préférentiellement de 4 à 10%, en poids par rapport au poids total de la composition de pigment thermochrome.

20 Le taux en poids de composé (C) de formule (I) jouant le rôle de milieu réactionnel peut varier de 70 à 98%, de préférence de 80 à 98%, et encore plus préférentiellement de 86 à 94%, en poids par rapport au poids total de la composition de pigment thermochrome.

Ainsi, la composition de pigment thermochrome de l'invention peut comprendre :

- (A) de 1 à 10%, de préférence de 1 à 6%, et encore plus préférentiellement de 2 à 4%, en poids d'au moins un composé organique colorant donneur d'électrons,
- 25 (B) de 1 à 20%, de préférence de 1 à 14%, et encore plus préférentiellement de 4 à 10%, en poids d'au moins un composé accepteur d'électrons, et
- (C) de 70 à 98%, de préférence de 80 à 98%, et encore plus préférentiellement de 86 à 94%, en poids d'au moins un composé répondant à la formule (I).

30 Selon un mode de réalisation préféré, la composition de pigment thermochrome de l'invention comprend :

- (A) de 2 à 4% en poids d'au moins un composé organique colorant donneur d'électrons,
- (B) de 4 à 10% en poids d'au moins un composé accepteur d'électrons, et
- (C) de 86 à 94% en poids d'au moins un composé répondant à la formule (I).

Avantageusement, la composition de pigment thermochrome de l'invention présente une largeur d'hystérésis de changement de couleur (ΔH) après encapsulation allant de 20 à 80°C, de préférence de 30 à 80°C, et encore plus préférentiellement de 40 à 70°C.

5 En tant que composé organique colorant donneur d'électrons (A), des composés classiquement connus tels que les phtalides de diphenylméthane, les phtalides phénylindolyl, les indolylphthalides, les azaphthalides de diphenylméthane, les azaphthalides de phénylindolyl, les fluoranes, les styrylquinolines et les lactones diazarhodamine peuvent être cités, des exemples de ces composés étant présentés ci-
10 après.

Le composé organique colorant donneur d'électrons (A) peut ainsi être choisi parmi le 3-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-3-(1-éthyl-2-méthylindol-3-yl)-4-azaphthalide (Blue 63, n° CAS : 69898-40-4), le 3,3-bis(p-diméthylaminophényl)-6-diméthylaminophthalate (n° CAS : 1552-42-7), le 2'-chloro-6'-(diéthylamino)-3'-
15 méthylfluorane (n° CAS : 21121-62-0), le 6'-(diéthylamino)-1',3'-diméthylfluorane (n° CAS : 21934-68-9), le 2-chloro-6-(diéthylamino)-fluorane (n° CAS : 26567-23-7), le 3-diéthylaminobenzofluorane (n° CAS : 26628-47-7), le 3',6'-bis(diéthylamino)-2-(4-nitrophényl)spiro[isoindole-1,9'-xanthène]-3-one (n° CAS : 29199-09-5), le 2-phénylamino-3-méthyl-6-diéthylaminofluorane (n° CAS : 29512-49-0), le 2'-
20 (dibenzylamino)-6'-(diéthylamino)fluorane (n° CAS : 34372-72-0), le 2-(2,4-diméthylphénylamino)-3-méthyl-6-diéthylaminofluorane (Black 15, n° CAS : 36431-22-8), le 3-(1,2-diméthyl-3-indolyl)-3-[4-(diéthylamino)-2-méthylphényl]phthalide (n° CAS : 36499-49-7), le 3',6'-diméthoxyfluorane (n° CAS : 36886-76-7), le 3,3-bis-(1-butyl-2-méthyl-indol-3-yl)-3H-isobenzofuran-1-one (Red 40, n° CAS : 50292-91-6), le
25 3,3-bis-(2-méthyl-1-octyl-1H-indol-3-yl)-3H-isobenzofuran-1-one (n° CAS : 50292-95-0), le 2'-anilino-6'-[éthyl(p-tolyl)amino]-3'-méthylspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthène]-3-one (n° CAS : 59129-79-2), le 3-(N-éthyl-n-isopentylamino)-6-méthyl-7-anilino fluorène (n° CAS : 70516-41-5), le 3-[4-(diéthylamino)phényl]-3-(1-éthyl-2-méthyl-1H-indol-3-yl)phthalide (n° CAS : 75805-17-3), le 2'-(2-chloroanilino)-6'-
30 (dibutylamino)fluorane (n° CAS : 82137-81-3), le 2-phénylamino-3-méthyl-6-dibutylaminofluorane (n° CAS : 89331-94-2), le 3-(1-butyl-2-méthyl-1H-indol-3-yl)-6-(diméthylamino)-3-[4-(diméthylamino)phényl]-3-(1(3H)-isobenzofuranone (n° CAS : 92453-31-1), le 7-(4-diéthylamino-2-hexyloxyphényl)-7-(1-éthyl-2-méthyl-1H-indol-3-yl)-7H-furo[3,4-b]pyridin-5-one (Blue 203, n° CAS : 98660-18-5), le 7,7-bis[4-

(diéthylamino)-2-éthoxyphényl]furo[3,4-b]pyridin-5-one (n° CAS : 132467-74-4), le N,N-diméthyl-4-[2-[2-(octyloxy)phényl]-6-phényl-4-pyridinyl]benzènamine (Yellow CK37, n° CAS : 144190-25-0), le 3-(2,2-bis(1-éthyl-2-méthylindol-3-yl)vinyl)-3-(4-diéthylaminophényl)-phthalide (n° CAS : 148716-90-9).

5 De manière préférée, le composé organique colorant donneur d'électrons (A) est choisi parmi le 3-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-3-(1-éthyl-2-méthylindol-3-yl)-4-azaphthalide (Blue 63, n° CAS : 69898-40-4), le 2'-(dibenzylamino)-6'-(diéthylamino)fluorane (n° CAS : 34372-72-0), le N,N-diméthyl-4-[2-[2-(octyloxy)phényl]-6-phényl-4-pyridinyl]benzènamine (Yellow CK37, n° CAS : 144190-10 25-0), le 7-(4-diéthylamino-2-hexyloxyphényl)-7-(1-éthyl-2-méthyl-1H-indol-3-yl)-7H-furo[3,4-b]pyridin-5-one (Blue 203, N° CAS : 98660-18-5), le 2-(2,4-diméthylphénylamino)-3-méthyl-6-diéthylaminofluoran (Black 15, N° CAS : 36431-22-8), et le 3,3-bis-(1-butyl-2-méthyl-indol-3-yl)-3H-isobenzofuran-1-one (Red 40, n° CAS : 50292-91-6).

15 En tant que composé accepteur d'électrons (B), on peut citer à titre non limitatif les composés ayant un proton actif tels que les composés ayant un groupe hydroxyle phénolique (monophénols ou polyphénols), leurs dérivés qui ont des substituants tels qu'un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe acyle, un groupe alcoxycarbone, un groupe carboxy, des esters de ceux-ci, un groupe amido ou un atome d'halogène, et 20 les résines condensées phénol-aldéhyde tels que des bisphénols ou des trisphénols.

Au sens de la présente invention, on entend par :

- Alkyle : un groupe aliphatique hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, en C₁-C₂₀, de préférence en C₁-C₁₂, plus préférentiellement en C₁-C₆, et encore plus préférentiellement en C₁-C₄. Le terme « ramifié » signifie qu'au moins un groupe alkyle 25 inférieur tel qu'un méthyle ou un éthyle est porté par une chaîne alkyle linéaire. A titre de groupe alkyle, on peut mentionner par exemple les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, t-butyle et n-pentyle.

- Aryle : tout groupe fonctionnel ou substituant dérivé d'au moins un cycle aromatique ; un cycle aromatique correspond à tout groupe mono- ou polycyclique 30 plan comportant un système π délocalisé dans lequel chaque atome du cycle comporte une orbitale p, lesdites orbitales p se recouvrant les unes les autres ; parmi de tels groupes aryle, on peut mentionner les groupes phényle, biphényle, naphthalène et anthracène. Les groupes aryles de l'invention comprennent de préférence de 4 à 12

atomes de carbone, et de manière encore plus préférée de 5 à 6 atomes de carbone. De manière encore plus préférée, le groupe aryle de l'invention est un groupe phényle.

Ainsi, le composé accepteur d'électrons (B) peut être choisi parmi le 2,2-bis(4-hydroxy-3-méthylphényl)propane (Bisphénol C, n° CAS : 79-97-0), le 4-hexyl-1,3-dihydroxybenzène (4-hexylrésorcinol, n° CAS : 136-77-6), le 4,4'-cyclohexylidènebisphénol (BPZ, n° CAS : 843-55-0), le 4,4'-(hexafluoroisopropylidène)diphénol (Bisphénol AF, n° CAS : 1478-61-1), le 4,4'-(1-phényléthylidène)bisphénol (n° CAS : 1571-75-1), le 2,2'-dihydroxybiphényl (n° CAS : 1806-29-7), le 4,4'-éthylidènebisphénol (n° CAS : 2081-08-5), le 4,4'-(1,4-phénylènediisopropylidène)bisphénol (n° CAS : 2167-51-3), le 1,1-bis(4-hydroxy-3-méthylphényl)cyclohexane (n° CAS : 2362-14-3), le 9,9-bis(4-hydroxyphényl)fluorène (n° CAS : 3236-71-3), le 4,4'-(1,3-phénylènediisopropylidène)bisphénol (n° CAS : 13595-25-0), le 1,1,1-tris(4-hydroxyphényl)éthane (n° CAS : 27955-94-8), le 4,4'-(2-éthylhexylidène)diphénol (n° CAS : 74462-02-5), le α,α,α' -tris(4-hydroxyphényl)-1-éthyl-4-isopropylbenzène (n° CAS : 110726-28-8), le 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol (n° CAS : 140-66-9), le 4-hydroxydiphényléther (n° CAS : 831-82-3), le bis(2-hydroxy-1-naphthyl)méthane (n° CAS : 1096-84-0), le 4-(méthylsulfonyl)phénol (n° CAS : 14763-60-1), le 4-hydroxyphényl-4'-isopropoxyphényl sulfone (n° CAS : 95235-30-6), le 4,4'-dihydroxybiphényl (n° CAS : 92-88-6), le 4-hydroxybiphényl (n° CAS : 92-69-3), le p-hydroxycumène (n° CAS : 99-89-8), le 2,4-dihydroxybenzophénone (n° CAS : 131-56-6), l'hydroquinone monométhyléther (MEHQ, n° CAS : 150-76-5), le 3-n-pentadécylphénol (n° CAS : 501-24-6), le 4-(2-phénylisopropyl)phénol (n° CAS : 599-64-4), le 5-chloro-2-(2,4-dichlorophénoxy)phénol (n° CAS : 3380-34-5), le N-(p-toluènesulfonyl)-N'-(3-(p-toluènesulfonyloxy)phényl)urée (n° CAS : 232938-43-1), le 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphényl)propane (n° CAS : 79-94-7), le 4,4'-isopropylidènediphénol (n° CAS : 80-05-7), et le 4,4'-sulfonyldiphénol, (BPS, n° CAS : 80-09-1).

De manière préférée, le composé accepteur d'électrons (B) est choisi parmi le 2,2-bis(4-hydroxy-3-méthylphényl)propane (Bisphénol C, n° CAS : 79-97-0), le 4-hexyl-1,3-dihydroxybenzène (4-hexylrésorcinol, n° CAS : 136-77-6), le 4,4'-cyclohexylidènebisphénol (BPZ, n° CAS : 843-55-0), le 4,4'-(hexafluoroisopropylidène)diphénol (Bisphénol AF, n° CAS : 1478-61-1), le 4,4'-(1-phényléthylidène)bisphénol (n° CAS : 1571-75-1), le 2,2'-dihydroxybiphényl (n° CAS : 1806-29-7), le 4,4'-(1,4-phénylènediisopropylidène)bisphénol (n° CAS : 2167-51-3), le

1,1-bis(4-hydroxy-3-méthylphényl)cyclohexane (n° CAS : 2362-14-3), le 9,9-bis(4-hydroxyphényl)fluorène (n° CAS : 3236-71-3), le 4,4'-(1,3-phénylènediisopropylidène)biphénol (n° CAS : 13595-25-0), le 1,1,1-tris(4-hydroxyphényl)éthane (n° CAS : 27955-94-8), le 4,4'-(2-éthylhexylidène)diphénol (n° CAS : 74462-02-5), et le α,α,α' -tris(4-hydroxyphényl)-1-éthyl-4-isopropylbenzène (n° CAS : 110726-28-8).

La composition de pigment thermochrome de l'invention est préparée par dissolution des composés (A) et (B) dans le composé (C) de formule (I) de l'invention, puis agitation jusqu'à obtention d'un mélange homogène à l'aide d'un agitateur tel qu'un homo mélangeur ou un disperseur.

Les composés (A) et (B) ainsi associés avec le composé de formule (I) de l'invention peuvent être formulés sous la forme de microcapsules. Ainsi, la composition de pigment thermochrome de l'invention est encapsulée dans des microcapsules pour former des microcapsules de pigment thermochrome. De telles microcapsules de pigment thermochrome constituent un autre objet selon l'invention. Ils présentent des caractéristiques avantageuses dans la mesure où ils sont résistants aux contraintes mécaniques, insolubles et donc dispersables dans l'eau, et d'agglomération lente.

La température de fusion (ou température de décoloration T4) des microcapsules de pigment thermochrome de l'invention peut varier de 20 à 80°C, de préférence de 30 à 80°C, et encore plus préférentiellement de 40 à 70°C.

La température de cristallisation (ou température de recoloration T1) des microcapsules de pigment thermochrome de l'invention peut varier de -40 à 20°C, de préférence de -30 à 10°C, et encore plus préférentiellement de -20 à 0°C.

Les microcapsules de pigment thermochrome de l'invention présente un diamètre moyen pouvant aller de 0,5 à 30 μm , de préférence de 1 à 10 μm , et encore plus préférentiellement de 3-5 μm . Ce diamètre moyen correspond au d90 en volume et signifie que 90% en volume des microcapsules sont constitués de microcapsules ayant une taille comprise dans l'intervalle indiquée. Ce diamètre moyen peut être déterminé par granulométrie laser en utilisant un appareil Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments.

Les procédés de micro-encapsulation utilisés incluent à titre non limitatif des méthodes conventionnelles, telles que :

- des procédés chimiques qui reposent sur la formation *in situ* des microcapsules enrobantes, comme par exemple par polymérisation ou polycondensation interfaciale, ces procédés étant les préférés,

- des procédés physico-chimiques, comme par exemple par séparation de phases ou coacervation, par évaporation-extraction de solvant, par gélification thermique d'émulsions (hot melt), ou

- des procédés mécaniques, comme par exemple par nébulisation/séchage (spray drying), par gélification ou congélation de gouttes, par enrobage en lit fluidisé (spray-coating).

10 Les microcapsules de pigment thermochrome de l'invention sont avantageusement à base de résine aminoplaste, et de préférence à base de résine mélamine, de résine urée ou de résine benzoguanamine.

Les microcapsules de pigment thermochrome de l'invention sont de préférence préparées par polymérisation *in situ* à partir de résine mélamine.

15 Un autre objet de l'invention vise une composition d'encre comprenant des microcapsules de pigment thermochrome selon l'invention.

Les microcapsules de pigment thermochrome de l'invention présentes au sein de la composition d'encre représentent de 5 à 50% en poids du poids total de la composition d'encre.

20 La composition d'encre de l'invention est par ailleurs majoritairement constituée d'eau. Avantageusement, l'eau représente 40 à 80% en poids du poids total de la composition d'encre.

La composition d'encre de l'invention peut également contenir un ou plusieurs co-solvants miscibles dans l'eau. Ainsi, la composition d'encre de l'invention peut contenir un solvant organique ou aqueux, de préférence un solvant aqueux.

25 Parmi les solvants qui peuvent être ajoutés à la composition d'encre de l'invention, on peut citer l'eau et les solvants polaires miscibles dans l'eau, comme par exemple :

- les alcools : les alcools linéaires ou ramifiés en C₁-C₁₅ tels que l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, le pentanol, l'alcool benzylique ; la glycérine ; la diglycérine ; la polyglycérine

- les esters tels que l'acétate d'éthyle ou l'acétate de propyle,

- les esters de carbonate tels que le carbonate de propylène ou le carbonate d'éthylène,

- les cétones telles que la méthylisobutylcétone (MIBC), l'acétone ou la cyclohexanone,

- les glycols tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le propylène glycol, le polyéthylène glycol, l'éthylène glycol monométhyl éther,
5 le 3-butylène glycol et le thiodiéthylène glycol,

- les amides tels que le diméthylacétamide ou le diméthylformamide, et
- leur mélange.

Le ou les solvants représentent de 5 à 20% en poids du poids total de la composition d'encre.

10 La composition d'encre de l'invention peut également contenir un ou plusieurs adjuvants spécifiques qui peuvent jouer différents rôles selon l'application finale visée. Ces applications peuvent concerner l'impression d'encre par sérigraphie, l'impression offset, l'impression par héliogravure, le revêtement par pulvérisation, le revêtement électrostatique, le revêtement par dépôt électrolytique, le revêtement au rouleau,
15 l'impression au jet d'encre, les encres pour outils d'écriture tels que les stylos à bille, les stylos pinceaux, les marqueurs, les crayons de couleurs. La composition d'encre de l'invention peut également être ajoutée à une composition de résine thermoplastique ou thermodurcissable pour former des pièces moulées.

Parmi les adjuvants mentionnés ci-dessus, on peut citer :

- 20 - des modificateurs de rhéologie (agent rhéofluidifiant) capables de générer un effet gélifiant, tels que la gomme de xanthane ou la gomme arabique,
- des antimousses, tels que les dispersions aqueuses de polysiloxane modifiés (MOUSSEX® de Synthron),
 - des régulateurs de pH, tels que l'hydroxyde de sodium, la triéthanolamine,
 - 25 - des tensioactifs, tels que les polyéthers polyols (TERGITOL™ de DOW),
 - des biocides, tels que les isothiazolinones (ACTICIDE® de Thor),
 - des anticorrosifs, tel que la benzotriazole,
 - des lubrifiants,
 - des dispersants,
 - 30 - des agents de coalescence,
 - des agents réticulants,
 - des agents mouillants,
 - des plastifiants,
 - des antioxydants,

- des stabilisateurs UV.

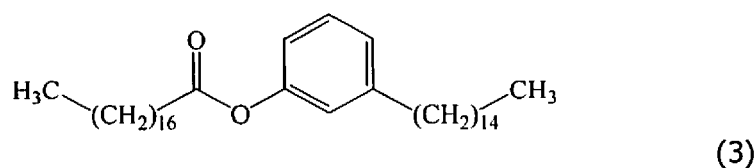
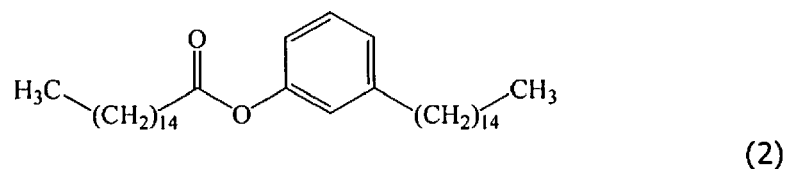
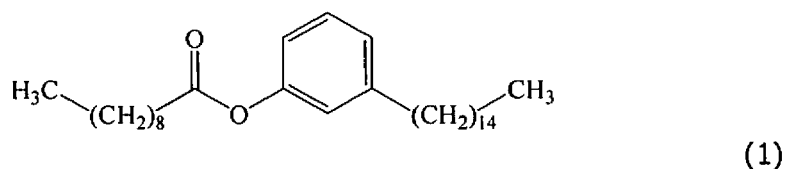
Un objet supplémentaire de l'invention concerne des instruments d'écriture comprenant une composition d'encre selon l'invention. Ces instruments sont généralement constitués d'un corps comprenant la composition d'encre de l'invention, et éventuellement un élément de frottement. L'instrument d'écriture selon l'invention est avantageusement choisi parmi les stylos à bille, les crayons, les craies, et encore plus avantageusement les stylos à bille à encre effaçable par friction. L'élément de frottement de l'instrument d'écriture est de préférence une gomme.

Les supports sur lesquels peut être appliquée la composition d'encre de l'invention sont le papier, les fibres, le cuir, le plastique, le verre, le métal, le bois, le béton.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront du complément de description qui suit, qui se rapporte à la synthèse de composés de formule (I) selon l'invention, à leur caractérisation, et à leur utilisation comme agent régulateur de changement de température dans des compositions de pigment thermochrome.

EXEMPLES

Les composés (1), (2) et (3) de formules suivantes :



sont préparés selon les protocoles suivants :

Synthèse du composé (1) :

15,9 g de 3-pentadécylphénol (n° CAS 501-24-6) et 5,8 g de triéthylamine (n° CAS 121-44-8) sont solubilisés dans 250 mL du tétrahydrofurane (n° CAS 109-99-9). Le milieu réactionnel est maintenu à température ambiante et est rendu inerte par ajout d'azote. 10 g de chlorure de décanoyle (n° CAS 112-13-0) sont ajoutés au goutte-à-goutte pendant 15 minutes. A la fin de l'ajout, le milieu réactionnel est agité pendant 30 minutes à température ambiante.

Le milieu réactionnel est ensuite extrait avec 100 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est récupérée et lavée avec trois fois 150 mL d'eau. La phase organique est ensuite séchée sur du sulfate de sodium, et le solvant évaporé.

Le produit est recristallisé deux fois par de l'éthanol. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (GPC) du produit obtenu révèle que le produit est pur à 98%.

Synthèse du composé (2) :

11,1 g de 3-pentadécylphénol (n° CAS 501-24-6) et 4,0 g de triéthylamine (n° CAS 121-44-8) sont solubilisés dans 150 mL du tétrahydrofurane (n° CAS 109-99-9). Le milieu réactionnel est maintenu à température ambiante et est rendu inerte par ajout d'azote. 10 g de chlorure de palmitoyle (n° CAS 112-67-4) sont ajoutés au goutte-à-goutte pendant 15 minutes. A la fin de l'ajout, le milieu réactionnel est agité pendant 30 minutes à température ambiante.

Le milieu réactionnel est ensuite extrait avec 100 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est récupérée et lavée avec trois fois 150 mL d'eau. La phase organique est ensuite séchée sur du sulfate de sodium, et le solvant évaporé.

Le produit est recristallisé une fois par de l'éthanol et une fois par de l'isopropanol. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (GPC) du produit obtenu révèle que le produit est pur à 94%.

Synthèse du composé (3) :

10,0 g de 3-pentadécylphénol (n° CAS 501-24-6) et 3,7 g de triéthylamine (n° CAS 121-44-8) sont solubilisés dans 150 mL du tétrahydrofurane (n° CAS 109-99-9). Le milieu réactionnel est maintenu à 5°C et est rendu inerte par ajout d'azote. 10 g de chlorure de stearoyle (n° CAS 112-76-5) sont ajoutés au goutte-à-goutte pendant 15

minutes. A la fin de l'ajout, le milieu réactionnel est agité pendant 30 minutes à température ambiante.

Le milieu réactionnel est ensuite extrait avec 100 mL d'acétate d'éthyle. La phase organique est récupérée et lavée avec trois fois 150 mL d'eau. La phase
5 organique est ensuite séchée sur du sulfate de sodium, et le solvant évaporé.

Le produit est recristallisé deux fois par de l'éthanol. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (GPC) du produit obtenu révèle que le produit est pur à 98%.

10 Les températures de fusion T_{FUS} des composés (1), (2) et (3) obtenus sont mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) grâce à un appareil TA Instruments Q20, sur une plage de température allant de -50 à 100°C, à des vitesses de chauffage/refroidissement de +/-20°C/minute. Les températures mesurées sont indiquées dans le **Tableau 1** ci-après.

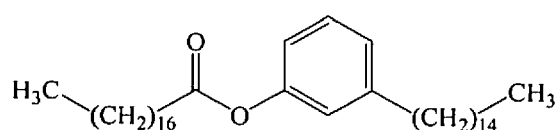
15

Tableau 1 :

Composé de formule (I)	T_{FUS} (°C)
Composé (1)	30
Composé (2)	47
Composé (3)	48

Préparation d'une composition de pigment thermochrome :

20 Une composition de pigment thermochrome est préparée en mélangeant 2,2 parts en poids de 3-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-3-(1-éthyl-2-méthylindol-3-yl)-4-azaphthalide (composé (A), n° CAS : 69898-40-4), 2,2 parts en poids de 4,4'-(hexafluoroisopropylidène)diphénol (composé (B1) n° CAS : 1478-61-1), 2,2 parts en poids de 2,2-bis(4-hydroxy-3-méthylphényl)propane (composé (B2), n° CAS : 79-97-0), et 93,4 parts en poids du composé (3) précédemment préparé (composé (C)) :



(3)

25

Le mélange obtenu est chauffé, sous agitation, à une température de 110°C pendant 45 minutes, jusqu'à solubilisation complète des composés (A), (B1) et (B2) dans le composé (C).

5 Préparation des microcapsules de pigment thermochrome :

7,2 parts en poids d'une solution aqueuse d'un copolymère d'anhydride maléique et de méthylvinyléther (solution à 33% en poids de copolymère) sont neutralisés avec 8,4 parts en poids d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (solution à 1,0 M). Cette solution est diluée avec 42,0 parts en poids d'eau, et le
10 mélange émulsionné avec un homogénéiseur à une vitesse d'au moins 15 m.s⁻¹. 26,0 parts en poids de la composition de pigment thermochrome précédemment préparée sont ajoutés, et l'émulsion obtenue est maintenue à une température de 85°C pendant 30 minutes. 16,4 parts en poids d'un pré-polymère mélamine-formaldéhyde (solution aqueuse à 50% en poids de pré-polymère) sont ensuite ajoutés au mélange au goutte-
15 à-goutte. Le milieu réactionnel est alors chauffé à une température de 90°C et mélangé à une vitesse d'au moins 15 m.s⁻¹ pendant 4 heures.

Un slurry constitué de microcapsules de pigment thermochrome dispersées dans un solvant aqueux est obtenu, les microcapsules présentant un diamètre d₉₀ de 4,6 µm, déterminé à l'aide d'un système Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments
20 avec une illumination à 632 nm.

Les microcapsules de pigment thermochrome obtenues ont la propriété de changer de couleur du bleu à l'incolore au-dessus de 48°C avec un effet d'hystérésis de la couleur.

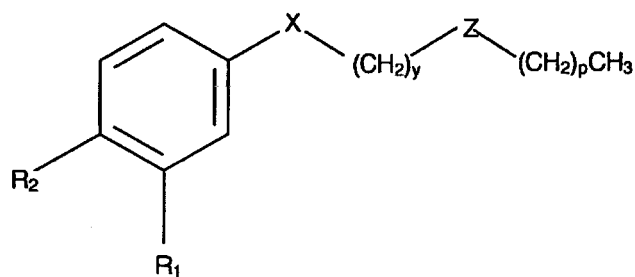
REVENDEICATIONS

1. Composition de pigment thermochrome comprenant :

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

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

(C) au moins un composé de formule (I) répondant à la formule suivante :



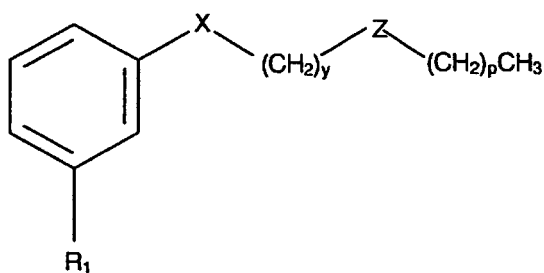
(I)

dans laquelle :

- X représente O ou une liaison simple,
- Z représente COO ou OCO,
- R₁ représente O-alkyle ou (CH₂)_mCH₃,
- R₂ représente OCO(CH₂)_nCH₃ ou H,
- y = 0-3,
- m = 12-18,
- n = 12-18,
- p = 8-18, et

à la condition que lorsque X représente O, y soit différent de 0.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le composé de formule (I) répond à la formule (I_a) suivante :



(I_a)

dans laquelle :

- X représente O ou une liaison simple,
- Z représente COO ou OCO,
- R₁ représente O-C₁₋₆alkyle ou (CH₂)_mCH₃,
- y = 0-3,
- m = 12-18, et
- p = 8-18.

3. Composition selon la revendication 2 dans laquelle le composé de formule (I_a) est un composé dans lequel :

- X représente une liaison simple,
- Z représente OCO,
- R₁ représente (CH₂)_mCH₃,
- y = 0,
- m = 12-18, et
- p = 8-18.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle le composé (A) est choisi parmi le 3-(4-diéthylamino-2-éthoxyphényl)-3-(1-éthyl-2-méthylindol-3-yl)-4-azaphthalide (Blue 63, n° CAS : 69898-40-4), le 2'-(dibenzylamino)-6'-(diéthylamino)fluorane (n° CAS : 34372-72-0), le N,N-diméthyl-4-[2-[2-(octyloxy)phényl]-6-phényl-4-pyridinyl]benzènamine (Yellow CK37, n° CAS : 144190-25-0), le 7-(4-diéthylamino-2-hexyloxyphényl)-7-(1-éthyl-2-méthyl-1H-indol-3-yl)-7H-furo[3,4-b]pyridin-5-one (Blue 203, N° CAS : 98660-18-5), le 2-(2,4-diméthylphénylamino)-3-méthyl-6-diéthylaminofluoran (Black 15, N° CAS : 36431-22-8), et le 3,3-bis-(1-butyl-2-méthyl-indol-3-yl)-3H-isobenzofuran-1-one (Red 40, n° CAS : 50292-91-6).

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le composé (B) est choisi parmi le 2,2-bis(4-hydroxy-3-méthylphényl)propane (Bisphénol C, n° CAS : 79-97-0), le 4-hexyl-1,3-dihydroxybenzène (4-hexylrésorcinol, n° CAS : 136-77-6), le 4,4'-cyclohexylidènebisphénol (BPZ, n° CAS : 843-55-0), le 4,4'-(hexafluoroisopropylidène)diphénol (Bisphénol AF, n° CAS : 1478-61-1), le 4,4'-(1-phényléthylidène)bisphénol (n° CAS : 1571-75-1), le 2,2'-dihydroxybiphényl (n° CAS :

1806-29-7), le 4,4'-(1,4-phénylènediisopropylidène)bisphtéol (n° CAS : 2167-51-3), le 1,1-bis(4-hydroxy-3-méthylphényl)cyclohexane (n° CAS : 2362-14-3), le 9,9-bis(4-hydroxyphényl)fluorène (n° CAS : 3236-71-3), le 4,4'-(1,3-phénylènediisopropylidène)bisphtéol (n° CAS : 13595-25-0), le 1,1,1-tris(4-hydroxyphényl)éthane (n° CAS : 27955-94-8), le 4,4'-(2-éthylhexylidène)diphéol (n° CAS : 74462-02-5), le α,α,α' -tris(4-hydroxyphényl)-1-éthyl-4-isopropylbenzène (n° CAS : 110726-28-8).

6. Microcapsule de pigment thermochrome comprenant une composition selon l'une des revendications 1 à 5.

7. Composition d'encre comprenant des microcapsules de pigment thermochrome selon la revendication 6.

8. Instrument d'écriture comprenant une composition d'encre selon la revendication 7.

9. Instrument d'écriture selon la revendication 8 choisi parmi les stylos à bille à encre effaçable par friction.

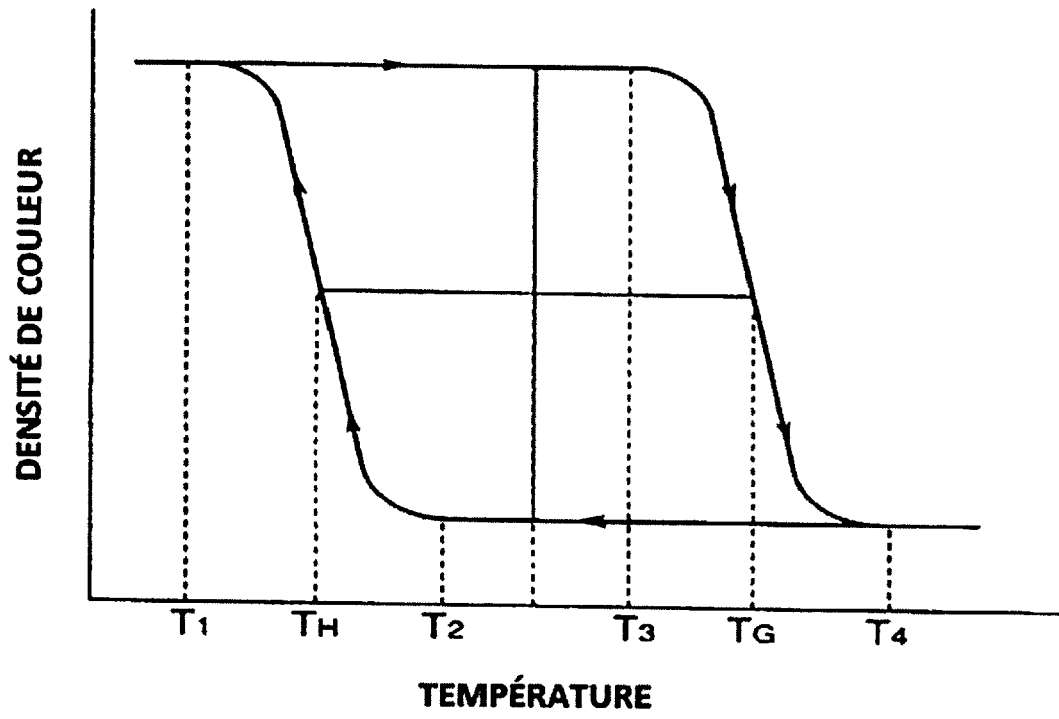


FIGURE 1

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

US 4 720 301 A (KITO TSUTOMU [JP] ET AL) 19 janvier 1988 (1988-01-19)

H. Kaufmann: "Zur Kenntnis der Cashew-ole I1 über einige Derivate der Hauptbestandteile des Schalenöl", , 1 janvier 1967 (1967-01-01), pages 577-579, XP55417416, Extrait de l'Internet: URL:http://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/lipi.19670690815/asset/19670690815_ftp.pdf?v=1&t=j8yim2j5&s=8edf18f0a2fb8d316acc830b168688fbf8ee9ec9 [extrait le 2017-10-19]

WO 00/68176 A1 (ALZO INC [US]; ZOFCHAK ALBERT [US]; KENNEY MADELINE [US]; JORDAN JEBID) 16 novembre 2000 (2000-11-16)

EP 1 371 627 A1 (BAYER AG [DE]) 17 décembre 2003 (2003-12-17)

US 5 833 964 A (LINN ELIZABETH [US] ET AL) 10 novembre 1998 (1998-11-10)

WO 2016/198784 A1 (INK AND OUT SAS [FR]) 15 décembre 2016 (2016-12-15)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT