

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
01 novembre 2018 (01.11.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/197809 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 69/612 (2006.01) C09D 11/16 (2014.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/051033

(22) Date de dépôt international :
24 avril 2018 (24.04.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1753680 27 avril 2017 (27.04.2017) FR

(71) Déposant : SOCIETE BIC [FR/FR] ; 14 Rue Jeanne
D'asnières, 92110 Clichy (FR).

(72) Inventeurs : DEBRAUWER, Christelle ; 10 rue des
quatre Vents, 77860 Saint Germain Sur Morin (FR).
DAMIANO, Anne-Lise ; 43 avenue du Maréchal de Lattre
de Tassigny, 77400 Lagny Sur Marne (FR). BOURQUE,
Alexander ; 18 rue de Prague, Apt B11, 77144 Montevrain
(FR). FOULONNEAU, François ; 58 passage Birly, 33800
Bordeaux (FR). CHOLLET, Guillaume ; 10 cours du Ma-
réchal Leclerc, 33850 Leognan (FR).

(74) Mandataire : MENA, Sandra et al. ; Cabinet Beau De Lo-
menie, 158, Rue De L'université, 75340 Paris (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, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,

(54) Title: THERMOCHROMIC PIGMENT COMPOSITIONS

(54) Titre : COMPOSITIONS DE PIGMENT THERMOCHROME

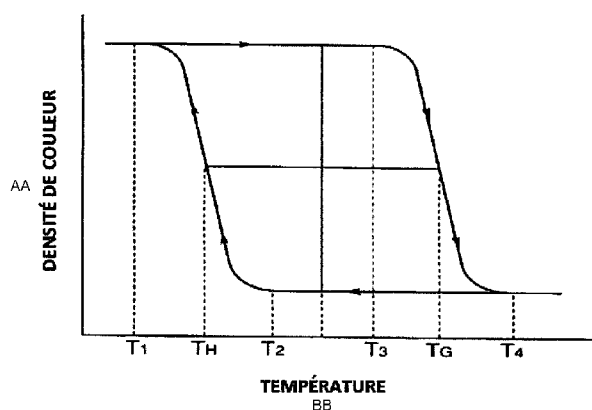
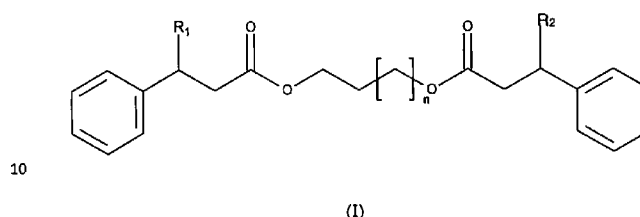


FIGURE 1

(57) Abstract: The present invention relates to a thermochromic pigment composition comprising: (A) at least one electron-donor organic dye compound, (B) at least one electron-acceptor compound, and (C) at least one compound corresponding to the following formula (I), in which: R₁ is H or a phenyl group, - R₂ is H or a phenyl group, and - n = 1-8. The present invention also relates to thermochromic pigment microcapsules comprising compositions according to the invention, to ink compositions comprising such thermochromic pigment microcapsules, and finally to writing instruments comprising such ink compositions.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition de pigment thermochrome comprenant : (A) au moins un composé

[Suite sur la page suivante]

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

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

organique colorant donneur d'électrons, (B) au moins un composé accepteur d'électrons, et (C) au moins un composé répondant à la formule (I) suivante : dans laquelle : R₁ représente H ou un groupe phényle, - R₂ représente H ou un groupe phényle, et - n = 1-8. La présente invention vise également des microcapsules de pigment thermochrome comprenant des compositions selon l'invention, des compositions d'encre comprenant de telles microcapsules de pigment thermochrome, et enfin des instruments d'écriture comprenant de telles compositions d'encre.

COMPOSITIONS DE PIGMENT THERMOCHROME

La présente invention concerne des compositions de pigment thermochrome comprenant des composés spécifiques en tant que milieu réactionnel. 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.

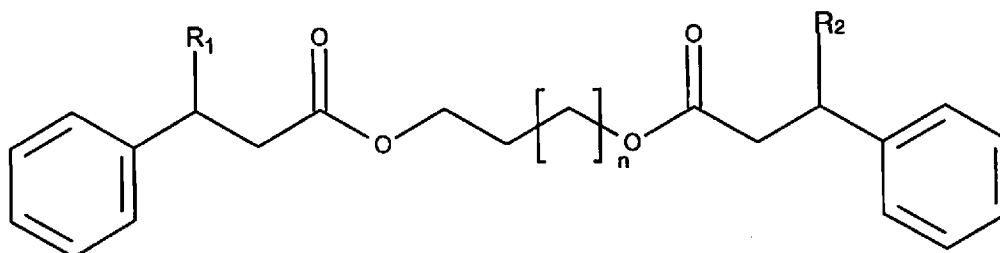
Les changements de température provoquent réversiblement la coloration ou la décoloration des encres. Ainsi, l'augmentation de chaleur va provoquer l'effacement de l'encre, tandis qu'un refroidissement provoquera son apparition. Ces changements suivent le schéma de la **Figure 1**. Sur ce schéma, la 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 des composés spécifiques susceptibles d'être utilisés comme milieu réactionnel dans des compositions de pigment thermochrome, lesdites compositions 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.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

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



(I)

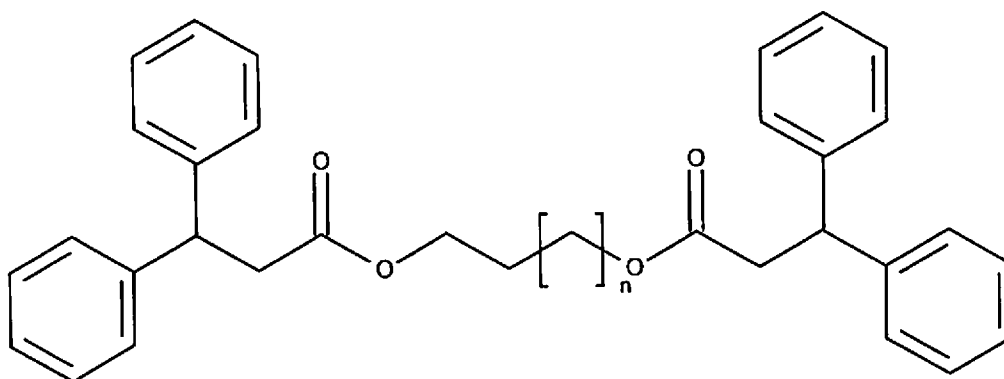
dans laquelle :

- R_1 représente H ou un groupe phényle,
- R_2 représente H ou un groupe phényle, et
- $n = 1-8$.

Dans la formule (I) ci-dessus, n peut être indépendamment choisi parmi un des entiers suivants : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8.

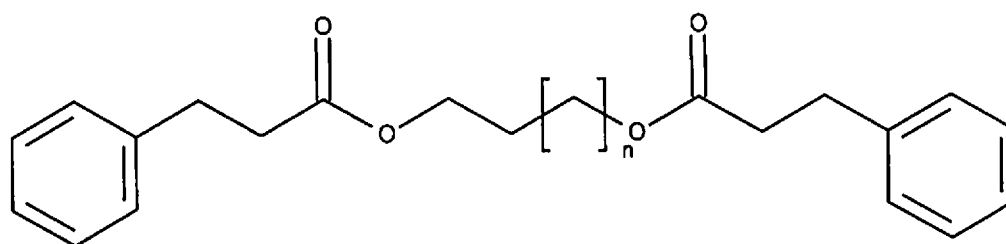
Avantageusement, dans la formule (I) ci-dessus, R_1 et R_2 sont identiques.

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

(I_a)

dans laquelle $n = 1-8$.

Selon un deuxième mode de réalisation préféré, le composé (C) de
5 l'invention répond à la formule (I_b) suivante :

(I_b)

dans laquelle $n = 1-8$.

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

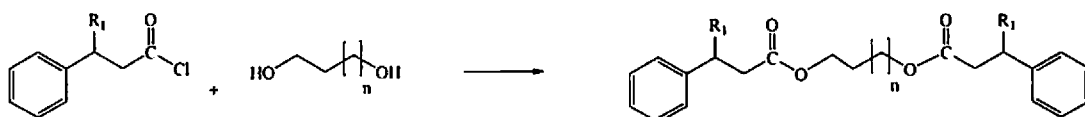
La première voie de synthèse répond au schéma réactionnel suivant (lorsque
 $R_1 = R_2$) :



Dans cette première voie de synthèse, l'alcool possède un point de fusion
15 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 pression réduite, de préférence entre 200 et 800 mbar, jusqu'à ce que

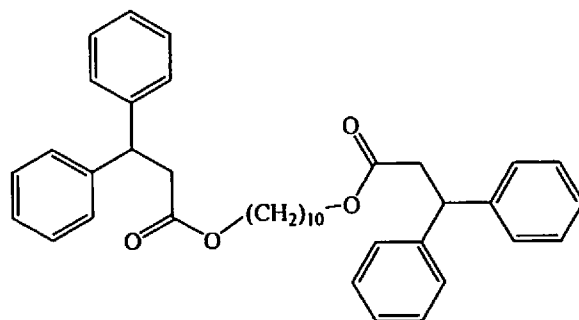
l'acide soit totalement consommé. Le catalyseur est de préférence un acide soluble dans l'eau, tel que l'acide paratoluènesulfonique. Le composé de formule (I) obtenu est ensuite purifié par recristallisation.

La deuxième voie de synthèse répond au schéma réactionnel suivant (lorsque $R_1 = R_2$) :

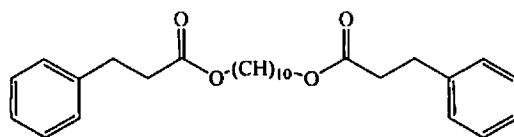


Dans cette deuxième voie de synthèse, l'alcool est solubilisé avec un catalyseur dans un solvant polaire aprotique, tel que le tétrahydrofurane (THF). Le catalyseur est de préférence une base volatile comme la triéthylamine. Le mélange est maintenu à froid, à une température allant de -20 à 20°C, préférentiellement de 0 à 10°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 avantagement 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.

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



(1)



(2)

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
 5 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.

Dans la composition de pigment thermochrome de l'invention, les taux en poids des composés (A), (B) et (C) varient en fonction de la nature et de la
 10 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.

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
 20 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
 25 4%, en poids d'au moins un composé organique colorant donneur d'électrons,
- (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).

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,

5 (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
10 préférentiellement de 40 à 70°C.

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
15 diazarhodamine peuvent être cités, des exemples de ces composés étant présentés ci-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-
20 diméthylaminophthalate (n° CAS : 1552-42-7), le 2'-chloro-6'-(diéthylamino)-3'-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 :
25 29199-09-5), le 2-phénylamino-3-méthyl-6-diéthylaminofluorane (n° CAS : 29512-49-0), le 2'-(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 :
30 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 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'-(dibutylamino)fluorane (n° CAS : 82137-81-
3), le 2-phénylamino-3-méthyl-6-dibutylaminofluorane (n° CAS : 89331-94-2), le 3-
5 (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-
10 [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).

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-
15 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-
20 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).

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
25 hydroxyle phénolique (monophénols ou polyphénols), leurs dérivés qui ont des
substituants tels qu'un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe acyle, un groupe
alcoyrcarbonyle, un groupe carboxy, des esters de ceux-ci, un groupe amido ou un
atome d'halogène, et les résines condensées phénol-aldéhyde tels que des
bisphénols ou des trisphénols.

30 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 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
5 aromatique ; un cycle aromatique correspond à tout groupe mono- ou polycyclique 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, biphenyle, naphthalène et anthracène. Les groupes aryles de l'invention comprennent de
10 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-
15 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-
20 phénylène)diisopropylidène)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-phénylène)diisopropylidène)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
25 (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-
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'-cyclohexylidènebispénol (BPZ, n° CAS : 843-55-0), le 4,4'-(hexafluoroisopropylidène)diphénol (Bisphénol AF, n° CAS : 1478-61-1), le 4,4'-(1-phényléthylidène)bispénol (n° CAS : 1571-75-1), le 2,2'-dihydroxybiphényl (n° CAS : 1806-29-7), le 4,4'-(1,4-phénylènediisopropylidène)bispénol (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)bispénol (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 présentent un
5 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
10 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
15 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
20 nébulisation/séchage (spray drying), par gélification ou congélation de gouttes, par enrobage en lit fluidisé (spray-coating).

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.

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

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 présentent au
30 sein de la composition d'encre représentent de 5 à 50% en poids du poids total de la composition d'encre.

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
5 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.

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
10 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,
- 15 - 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
20 éther, 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
25 composition d'encre.

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
30 revêtement électrostatique, le revêtement par dépôt électrolytique, le revêtement au rouleau, 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 :

- des modificateurs de rhéologie (agent rhéofluidifiant) capables de
5 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,
- 10 - 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,
- 15 - des agents de coalescence,
- des agents réticulants,
- des agents mouillants,
- des plastifiants,
- des antioxydants,
- 20 - 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
25 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.

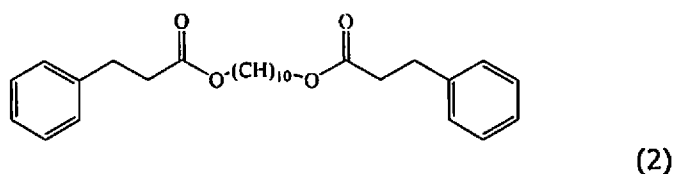
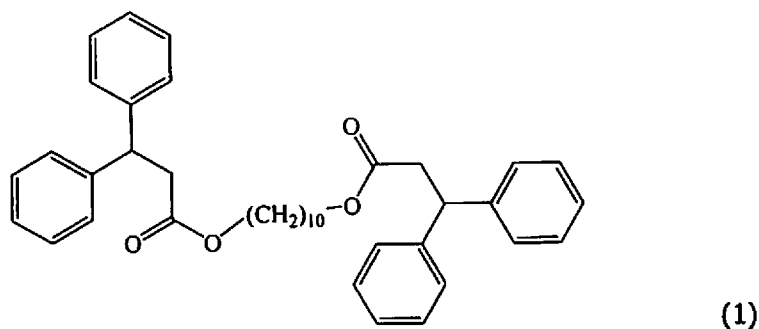
Les supports sur lesquels peut être appliquée la composition d'encre de
30 l'invention sont le papier, les fibres, le cuir, le plastique, le verre, le métal, le bois, le béton.

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.

5 **EXEMPLES :**

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



10

sont préparés selon les protocoles suivants :

Synthèse du composé (1) :

10 g de 1,10-décandiol (n° CAS 112-47-0), 52 g d'acide 3,3-
15 diphenylpropionique (n° CAS 606-83-7), et 200 mg d'acide p-toluènesulfonique monohydraté (APTS) (n° CAS 6192-52-5) sont mélangés et chauffés à 140°C pendant 6 heures, sous pression réduite (400 mbar).

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

Le produit est recristallisé une fois par de l'isopropanol, et une fois par de l'éthanol. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (GPC) du produit obtenu révèle que le produit est pur à 95%.

Synthèse du composé (2) :

10 g de 1,10-décanediol (n° CAS 112-47-0), 34,2 g d'acide 3-phénylpropionique (n° CAS 501-52-0), et 200 mg d'acide p-toluènesulfonique monohydraté (APTS) (n° CAS 6192-52-5) sont mélangés et chauffés à 160°C pendant 6 heures, sous pression réduite (400 mbar).

Le milieu réactionnel est ensuite solubilisé dans 150 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'isopropanol, et une fois par de l'éthanol. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse (GPC) du produit obtenu révèle que le produit est pur à 95%.

Les températures de fusion T_{FUS} des composés (1) et (2) 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.

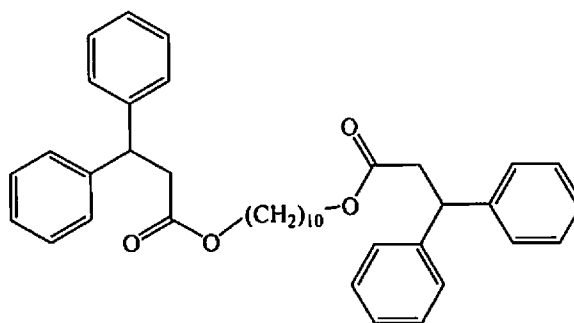
Tableau 1 :

Composé de formule (I)	T_{FUS} (°C)
Composé (1)	71
Composé (2)	35

20

Préparation d'une composition de pigment thermochrome :

Une composition de pigment thermochrome est préparée en mélangeant 1,9 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), 2,1 parts en poids de 4,4'-(hexafluoroisopropylidène)diphénol (composé (B1) n° CAS : 1478-61-1), 2,1 parts en poids de 2,2-bis(4-hydroxy-3-méthylphényl)propane (composé (B2), n° CAS : 79-97-0), et 93,9 parts en poids d'un composé de formule (I) selon l'invention (composé (1) (composé (C))) :



(1)

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 :

7,7 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 10,5 parts en poids d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (solution à 1,0 M). Cette solution est diluée avec 39,5 parts en poids d'eau, et le mélange émulsionné avec un homogénéiseur à une vitesse d'au moins 15 m.s⁻¹. 25,3 parts en poids de la composition de pigment thermochrome précédemment préparée sont ajoutés, et l'émulsion obtenue est maintenue à une température de 90°C pendant 30 minutes. 17,0 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-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 3,8 µm, déterminé à l'aide d'un système Zetasizer Nano ZS de Malvern 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 71°C avec un effet d'hystérésis de la couleur.

Détermination des températures de décoloration et de recoloration des microcapsules de pigment thermochrome préparées :

- Les températures de transition des microcapsules de pigment thermochrome obtenues 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 2** ci-après.

Tableau 2 : Températures de transition des microcapsules de pigment thermochrome préparées

	Changement de couleur coloré ↔ incolore	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T _H (°C)	T _G (°C)	ΔH
Microcapsules de pigment thermochrome préparées	bleue ↔ incolore	-24	-10	40	71	-17	55	72

Les températures de transition mesurées sont les suivantes :

- T1 : température de recoloration complète,
 T2 : température de recoloration partielle,
 T3 : température de décoloration partielle,
 T4 : température de décoloration complète,

$$T_H = \frac{T_1 + T_2}{2},$$

$$T_G = \frac{T_3 + T_4}{2},$$

- ΔH = plage d'hystérésis = T_G - T_H.

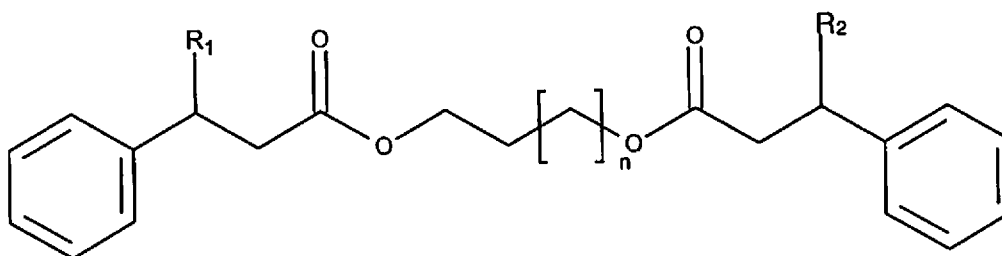
REVENDICATIONS

1. Composition de pigment thermochrome comprenant :

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

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

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



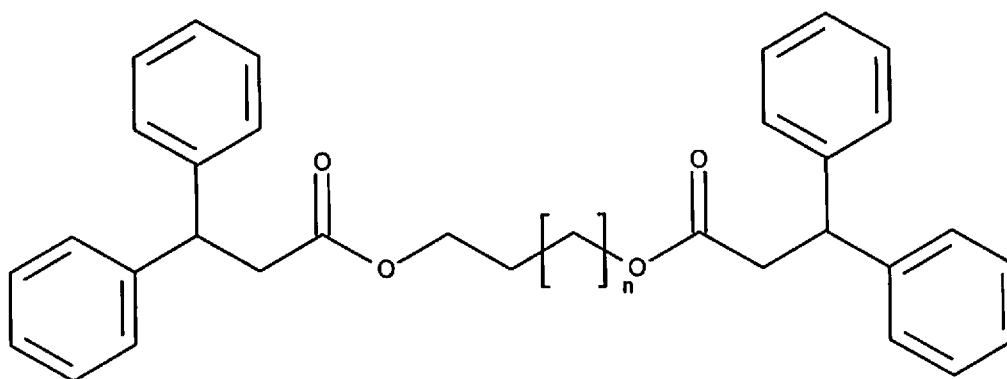
(I)

dans laquelle :

- 10 - R_1 représente H ou un groupe phényle,
 - R_2 représente H ou un groupe phényle, et
 - $n = 1-8$.

2. Composition de pigment thermochrome selon la revendication 1, dans

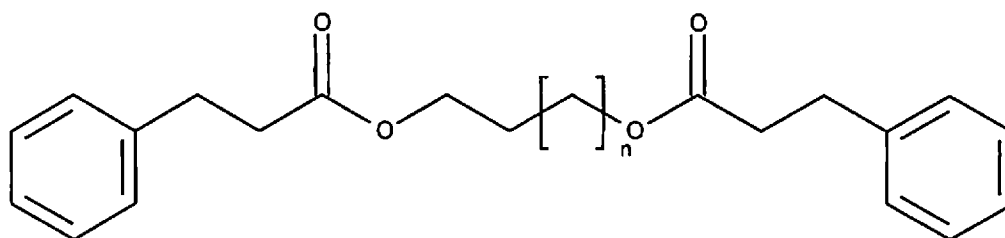
15 laquelle le composé (C) répond à la formule (I_a) suivante :



(I_a)

dans laquelle $n = 1-8$.

20 3. Composition de pigment thermochrome selon la revendication 1, dans laquelle le composé (C) répond à la formule (I_b) suivante :

(I_b)

dans laquelle $n = 1-8$.

- 5 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]benzénamine (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).

15

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)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
- 20
- 25

(n° CAS : 74462-02-5), le α,α,α' -tris(4-hydroxyphényl)-1-éthyl-4-isopropylbenzène (n° CAS : 110726-28-8).

5 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.

10 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.

15

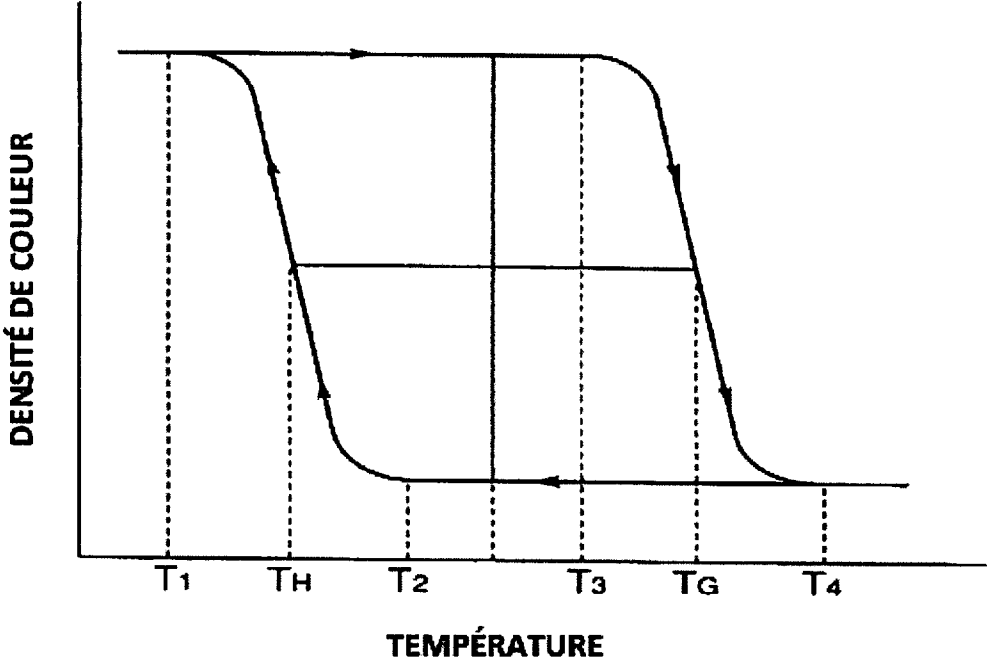


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/051033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C69/612 C09D11/16
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)
C07C C09D

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, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/198784 A1 (INK AND OUT SAS [FR]) 15 December 2016 (2016-12-15) the whole document -----	1-9



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

8 August 2018

Date of mailing of the international search report

23/08/2018

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

de Nooy, Arjan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/051033

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016198784 A1	15-12-2016	FR 3037236 A1 WO 2016198784 A1	16-12-2016 15-12-2016

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2018/051033

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C69/612 C09D11/16
ADD.

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)
C07C C09D

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, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2016/198784 A1 (INK AND OUT SAS [FR]) 15 décembre 2016 (2016-12-15) le document en entier -----	1-9



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

8 août 2018

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/08/2018

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

de Nooy, Arjan

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR2018/051033

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)