

(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
30 octobre 2008 (30.10.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/129215 A2

- (51) Classification internationale des brevets :
C09B 61/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/050454
- (22) Date de dépôt international : 17 mars 2008 (17.03.2008)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0754106 28 mars 2007 (28.03.2007) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : DI-
ANA NATURALS [FR/FR]; Antrain, F-35560 Bazouges
La Perouse (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : INISAN,
Claude [FR/FR]; 6, chemin de la Hamonais, F-35830
Betton (FR). BESNARD, Matthieu [FR/FR]; 4, rue Pierre
Brossolette, F-35340 Liffre (FR). BAHU, Cécile [FR/FR];
5, résidence Madame Gandin, F-35460 Saint Etienne En
Cogles (FR). MEGARD, Denis [FR/FR]; Le Souchay,
F-35460 Saint Brice En Cogles (FR).
- (74) Mandataire : DOSSMAN, Gérard; Bureau D.a. Casa-
longa-josse, 8, avenue Percier, F-75008 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,
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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport



WO 2008/129215 A2

(54) Title: MODIFICATION OF THE COLOR HUE OF ANTHOCYANIN FOR THE OBTENTION OF COLORING
SUBSTANCES

(54) Titre : MODIFICATION DE LA NUANCE COLORANTE D'ANTHOCYANES POUR L'OBTENTION DE SUBSTANCES
COLORANTES

(57) Abstract: The invention relates to an intramedullar osteosynthesis device capable of having a closed contoured shape so that
it can easily be implanted and an open shape allowing a good anchorage in the bone.

(57) Abrégé : Dispositif d'ostéosynthèse intramédullaire pouvant adopter une forme fermée profilée de manière à pouvoir être
implanté aisément et une forme ouverte permettant un bon ancrage dans l'os.

**Modification de la nuance colorante d'anthocyanes
pour l'obtention de substances colorantes**

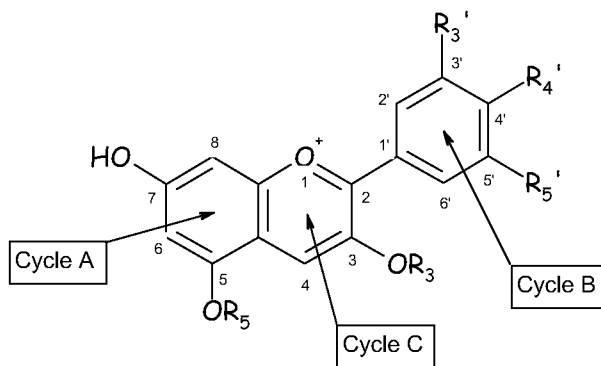
La présente invention est relative à une composition alimentaire colorante
5 comportant des colorants modifiés de la famille des anthocyanes ainsi qu'à un procédé de modification bathochrome de ces colorants.

Cette composition colorante, est utilisable en tant qu'additif ou ingrédient dans des préparations alimentaires.

Un colorant alimentaire est un additif naturel ou synthétique utilisé ou prévu
10 pour être utilisé principalement pour augmenter ou rétablir la couleur d'un aliment.

Les colorants naturels sont de plus en plus utilisés dans les aliments. Ce sont des extraits aqueux ou des oléorésines obtenus généralement à partir des pigments de fruits, légumes, graines ou épices.

Les anthocyanes issus de végétaux naturellement riches en anthocyanes (ex. : carotte pourpre, sureau, chou rouge, hibiscus, cassis, maïs pourpre, pomme de terre pourpre...) ont une structure générale du type



20

Parmi les colorants naturels, les colorants anthocyaniques disponibles sur le marché ont différentes nuances colorantes en fonction de leur origine, c'est-à-dire en fonction du fruit ou légume dont ils sont issus.

Le Tableau 1 compare les nuances bleues relatives des principales sources disponibles sur le marché.

25

	Stabilité	Valeur de b* dans le système CIE La*b* (L fixé à 65)
Radis	bonne	30
Fruits rouges & fleurs (sureau, aronia, hibiscus)	faible	15 / 25
Carotte pourpre	bonne	7 / 10
Raisin	moyenne	-5 / +5
Chou rouge	bonne	-20 / -10

La notation 1976 CIE La*b* définit un espace colorimétrique dans lequel chaque couleur est définie par trois paramètres (L*, a* et b*).

- 5 - le paramètre L* reflète la clarté de la couleur, la valeur L* étant égale à 0 pour le noir et 100 pour le blanc absolu. Plus la valeur de L* est élevée, moins la coloration est intense.
- Le paramètre a* correspond à l'axe du couple antagoniste vert/rouge
- Le paramètre b correspond à l'axe du couple antagoniste bleu/jaune

10 Il est connu en particulier que les anthocyanes et particulièrement leur transformation au cours de la vinification et lors du stockage du vin conduit à des colorations bleuissantes (Brouillard R. et al., *Phytochemistry*, 64, **2003**, 1179-1186, Brouillard R. et al., *BioFactors*, 6, **1997**, 403-410, Bakker J. & Timberlake C. F., *J. Agric. Food Chem.*, 45, **1997**, 35-43).

15 Ces transformations chimiques expliquent la formation de tanins ainsi que la bonne stabilité des anthocyanes du vin après vinification. En effet, alors que les anthocyanes du raisin sont relativement peu stables, les vins conservent leurs pigments pendant de longues périodes.

20 Parmi les transformations chimiques, des réactions de condensation sont occasionnées par la présence dans le vin d'aldéhydes et de polyphénols issus de raisin. Ces polyphénols appartiennent à la famille des flavanols dont le plus répandu est la catéchine. La structure des flavanols présente le même squelette que celui des anthocyanes et la numérotation des atomes est identique.

Timberlake a décrit la formation d'un pont aldéhydique entre le carbone C₈ de l'anthocyane et le carbone C₈ du flavanol (Timberlake C. F. & Bridle P., *J. Sci. Fd Agric.*, 28, 1977, 539-544). Cependant, la structure formée ne montre pas de bleuissement.

5 Dans le vin a également été décrite la formation de pyranoanthocyanines : cette structure d'anthocyane est obtenue par la réaction d'acide pyruvique présent dans le raisin sur le carbone C₄ de l'anthocyane ce qui forme un nouveau cycle avec l'hydroxyle en C₅. La structure vinylique ainsi formée peut réagir avec l'acétaldéhyde puis avec différents flavanols. Ces nouvelles structures présentent un effet bathochrome
10 important (bleuissement) comparativement aux anthocyanes de départ. De nombreuses structures ont ainsi été déterminées dans le vin.

Cependant, ces réactions sont très lentes et se déroulent sur plusieurs mois, voire plusieurs années.

15 Les pyranoanthocyanines peuvent également être obtenues par addition nucléophile de vinylphénols sur l'anthocyane. Les pyranoanthocyanines montrent un effet hypsochrome (rougissement) par rapport à l'anthocyane de départ.

Des pyranoanthocyanines naturelles ont été identifiées dans la carotte pourpre (Schwarz M., et al., *J. Agric. Food Chem.*, 52, **2004**, 5095-5101), et dans l'orange sanguine (Hillebrand S., et al., *J. Agric. Food Chem.*, 52, **2004**, 7331-7338). Dans les
20 deux cas, la formation des pyranoanthocyanines est observée après une longue période de stockage des jus. Les dérivés formés présentent tous un déplacement hypsochrome de leur λ_{\max} d'environ une vingtaine de nanomètres, de l'ordre de 530 à 510 nm, correspondant à un rougissement de la nuance.

25 D'autres réactions de condensations entre une anthocyane et un polyphénol sont connues, par exemple une condensation directe qui se fait entre le C₄ de l'anthocyane et le C₈ du flavanol. Cette réaction est très lente et le produit de la réaction montre un effet hypsochrome par rapport à l'anthocyane de départ.

Il est possible également de faire une condensation en présence d'aldéhyde.
30 Dans ce cas, l'aldéhyde forme un pont entre le C₈ de l'anthocyane et le C₈ du flavanol et la structure formée ne montre pas de bleuissement.

Il est connu un colorant bleu dérivé d'anthocyanes (WO03/010240). Le procédé d'obtention de la couleur bleue dans ce cas résulte de la complexation des anthocyanes avec de l'aluminium, ce qui permet de stabiliser la forme quinonique du

chromophore, donnant un effet bathochrome. La quantité d'aluminium introduit dans le milieu pour obtenir l'effet bathochrome n'est cependant pas négligeable et l'impact néfaste en terme de santé publique est à prendre en considération.

5 Par ailleurs, d'autres métaux lourds comme le molybdène ou le tungstène permettent également d'obtenir un effet bathochrome mais, ici encore, les quantités nécessaires sont rédhibitoires à une utilisation alimentaire.

Il subsiste un besoin en colorants naturels qui puissent remplacer des colorants synthétiques dans certaines applications alimentaires.

10 La demanderesse a mis au point une nouvelle composition colorante présentant une nuance bleue, qui constitue l'objet de l'invention.

L'invention a également pour objet le procédé d'obtention de cette composition colorante.

15 Un autre objet est constitué par les applications de cette composition colorante comme additif ou ingrédient lors de la fabrication de produits alimentaires.

D'autres objets apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

20 La composition colorante conforme à l'invention comprend des colorants modifiés de la famille des anthocyanes présents dans un produit naturel d'origine végétale.

Par colorants modifiés, on entend des substances capables de colorer les aliments une fois ajoutés aux produits alimentaires, confiseries, boissons et autres produits similaires destinés à être ingérés.

25 Il y a de nombreux végétaux naturellement riches en anthocyanes (ex. : carotte pourpre, sureau, chou rouge, hibiscus, cassis, maïs pourpre, pomme de terre pourpre...).

De préférence, le produit naturel d'origine végétale utilisé est du chou rouge, de la carotte pourpre ou du sureau.

30 Pour pouvoir comparer la nuance de différentes sources d'anthocyanes en solution, il est nécessaire de normaliser la mesure des La^*b^* dans le système CIE $L^*a^*b^*$ (figure 1, représentant la sphère d'intégration). La lecture se fait dans une solution aqueuse tamponnée à $pH\ 3,00 \pm 0,05$ à $20^\circ C$ et la valeur de L est arbitrairement fixée à $65 \pm 0,5$.

La mesure de la couleur est effectuée avec un spectrocolorimètre $L^*a^*b^*$: la couleur est ainsi définie par 3 coordonnées reportées sur une sphère (figure 1).

5 Le chou rouge a traditionnellement une valeur de b^* dans le système modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " autour de -15. Dans le cas du chou rouge, la composition colorante à nuance bleue selon l'invention est telle que la valeur de b^* dans le modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " est inférieure à -25 pour les pH et valeur de L précédemment fixés. De préférence, cette valeur est inférieure à -30. Plus préférentiellement, elle est inférieure à -35 et encore plus préférentiellement, elle est
10 inférieure à -40 pour les pH et valeur de L précédemment fixés.

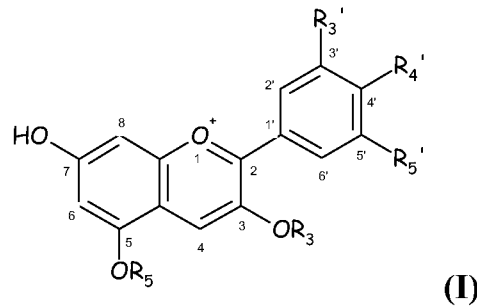
La carotte pourpre (*Daucus carota*) a une valeur de b^* dans le système modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " de 7 à 10. La composition colorante de l'invention à base de carotte pourpre est telle que la valeur de b^* dans le modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " est inférieure à 4, pour les pH et valeur de L précédemment fixés. De
15 préférence, cette valeur est inférieure à 2. Plus préférentiellement, elle est inférieure à 0 et encore plus préférentiellement, elle est inférieure à -2 pour les pH et valeur de L précédemment fixés.

Le sureau a une valeur de b^* dans le système modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " de 10 à 20. Dans le cas du sureau, la composition colorante de l'invention est telle que
20 la valeur de b^* dans le modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " est inférieure à 5, pour les pH et valeur de L précédemment fixés. De préférence, cette valeur est inférieure à 3. Plus préférentiellement, elle est inférieure à 1 et encore plus préférentiellement, elle est inférieure à -1 pour les pH et valeur de L précédemment fixés.

25 Le procédé de modification bathochrome des colorants de la famille des anthocyanes présents dans un produit naturel d'origine végétale est caractérisé par le fait que l'on fait réagir ces anthocyanes avec au moins un aldéhyde.

Les anthocyanes modifiées issues du produit d'origine végétale sont de formule générale :

6



dans laquelle R_3' , R_4' et R_5' sont indépendamment H, OH, ou OCH_3 et R_3 et R_5 sont indépendamment H ou un glycoside acétylé ou non.

5 Le procédé de modification bathochrome permet d'obtenir une diminution de b^* d'au moins 5 unités dans les anthocyanes modifiées par rapport aux anthocyanes non modifiées, dans un système modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ ", L étant fixé à $65 \pm 0,5$ et les mesures étant effectuées dans une solution aqueuse tamponnée à $pH 3,00 \pm 0,05$ à $20^\circ C$.

10 De préférence, le ou les aldéhyde(s) sont choisis dans le groupe constitué des aldéhydes de formule (II) R_6-CHO avec R_6 étant un alkyle ou alkényle en C_1 à C_8 , ou R_6 étant $COOH-R_7$ ou $CHO-R_7$ avec R_7 étant un alkyle ou alkényle en C_0 à C_8 , ou R_6 étant un cycle hydrocarboné saturé ou insaturé, comprenant éventuellement au moins un hétéroatome N, O, ou S.

15 De préférence, le procédé selon l'invention est caractérisé par le fait qu'au moins un aldéhyde est choisi parmi l'acétaldéhyde, le butyraldéhyde, le valéraldéhyde, le propionaldéhyde, l'isovaléraldéhyde, l'isobutaraldéhyde, le salicylaldéhyde, le benzaldéhyde, le 2,3-dihydroxybenzaldéhyde, le furaldéhyde, le t-cinnamaldéhyde, le glutaraldéhyde, l'acide glyoxylique, le glyoxal.

20 Plus préférentiellement, au moins un aldéhyde est choisi parmi l'acide glyoxylique ou le furaldéhyde.

L'aldéhyde peut être ajouté dans la solution d'anthocyanes ou produit *in situ* par une étape de fermentation.

25 Il est possible d'ajouter au moins un polyphénol de la famille des flavonoïdes, des acides cinnamiques ou des phlorotannins. Préférentiellement, le flavonoïde est un flavanol, un flavonol, une chalcone, une flavone ou une isoflavone.

Selon le procédé de l'invention, le produit naturel d'origine végétale est broyé avant de subir une étape de séparation solide/liquide, de préférence à un pH inférieur à 7 et encore, plus préférentiellement, à un pH inférieur à 5.

5 De préférence, le produit naturel d'origine végétale est du chou rouge, de la carotte pourpre ou du sureau.

10 Dans un mode de réalisation du procédé selon l'invention, le ou les aldéhydes sont ajoutés en quantité telle que le rapport molaire aldéhyde/anthocyane soit compris entre 1/10 et 2/1 par rapport à la quantité d'anthocyanes présentes dans le produit naturel d'origine végétale. Ensuite, après agitation à une température supérieure à 0°C, on clarifie le jus obtenu avant de le concentrer pour donner un produit hydrosoluble. Préférentiellement, l'étape d'agitation s'effectue à une température supérieure à 10°C.

15 Dans un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, le ou les aldéhydes sont ajoutés en un rapport molaire aldéhyde/anthocyanes strictement supérieur à 2/1 par rapport à la quantité d'anthocyanes présentes dans le produit naturel d'origine végétale. Ensuite, après agitation à une température supérieure à 0°C, on procède à une séparation liquide/solide des deux phases obtenues. Préférentiellement, l'étape d'agitation s'effectue à une température supérieure à 10°C. Il est possible ensuite de concentrer la phase liquide pour donner un produit hydrosoluble, et de sécher la phase solide pour donner un produit non hydrosoluble.

20 Un autre objet de l'invention est constitué par l'utilisation d'une composition selon l'invention en tant qu'additif ou ingrédient lors de la fabrication d'un produit alimentaire.

25 En effet, pour les utilisations de telles compositions dans des produits liquides, (par exemple des boissons), une différence de nuance est détectable pour l'œil humain pour un $\Delta E_{ab} > 4$, dans lequel $\Delta E_{ab} = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^2)^{1/2}$.

Pour les utilisations de telles compositions colorantes dans des produits solides (par exemple des yaourts), une différence de nuance est détectable pour l'œil humain pour un $\Delta E_{ab} > 2$, où $\Delta E_{ab} = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^2)^{1/2}$. Ces valeurs sont mesurées avec un spectrocolorimètre en mode transmission pour les liquides et en mode réflexion pour les solides.

30 Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées en particulier pour la coloration de fourrage de gâteaux et biscuits, la coloration de produits laitiers, de boissons, de confiseries.

Les compositions colorantes selon l'invention permettent de remplacer des colorants synthétiques par des colorants naturels dans certaines applications comme par exemple la coloration de la pulpe d'orange sanguine dans l'OranginaTM "Orange sanguine", ou la coloration de morceau de fruits dans des yaourts. De plus, en raison de leur structure différente de celle des anthocyanes classiques, certaines anthocyanes formées par la réaction de bleuissement deviennent insolubles dans l'eau, vraisemblablement suite à des polymérisations. Cette fraction insoluble permet de colorer des solides en évitant la diffusion de la couleur dans la matrice environnante dans l'application finale (ex. : morceau de fruits rouges dans les yaourts).

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter aucunement.

Exemple 1 modification des anthocyanes de carotte pourpre par le procédé bathochrome de l'invention

Les anthocyanes de carotte pourpre sont extraites du végétal par des étapes de lavage, de broyage, de pressage, de clarification puis de concentration du jus obtenu.

La solution aqueuse d'anthocyanes obtenue par extraction des anthocyanes naturelles d'origine végétale est concentrée de façon à avoir une solution faisant environ 40°brix.

L'acide glyoxylique pur est ajouté en quantité telle que le rapport molaire aldéhyde/anthocyanes soit voisin de 1. La nuance obtenue est dépendante de ce rapport molaire aldéhyde/anthocyanes. La solution est ensuite agitée à l'aide d'une pale d'agitation ayant une vitesse de rotation de 15 tours par minute à température ambiante et dans un réacteur fermé pendant 12 à 24 heures. Après cette étape d'agitation, la réaction entre les aldéhydes et les anthocyanes est terminée. La nuance de la solution est plus bleue que la solution initiale d'anthocyanes.

Les figures 2 et 3 représentent des profils HPLC obtenus avant et après la réaction de bleuissement. La figure 2 présente un profil HPLC d'un concentré de carotte pourpre standard (enregistré à 525 nm). La figure 3 présente un profil HPLC du concentré de carotte pourpre après la réaction de bleuissement (enregistré à 525 nm)

Le profil HPLC caractéristique d'un produit ayant une nuance plus bleue que sont homologue de départ présente un massif en fin de profil (Figure 2). L'importance

relative de ce massif est directement proportionnelle au bleuissement obtenu. Plus le bleuissement est important, plus la surface du massif est importante relativement aux pics caractéristiques du produit de départ.

5 Exemple 2 modification de la valeur de b^* en fonction de la quantité d'aldéhyde dans la carotte pourpre

 Une solution aqueuse d'acide glyoxylique à 100 g/L est préparée. Cette solution est ajoutée à la solution d'anthocyanes de carotte pourpre à 40°brix de l'exemple 1 ci-dessus, de façon à avoir un rapport massique acide glyoxylique/concentré de carotte pourpre compris entre 0 et 1%. Cette solution est
10 ensuite agitée à l'aide d'une pale d'agitation ayant une vitesse de rotation de 15 tours par minute à température ambiante et dans un réacteur fermé pendant 24 heures.

 La figure 4 montre le b^* obtenu après 24h de réaction entre l'acide glyoxylique et les anthocyanes de carotte pourpre. Le pourcentage d'acide glyoxylique ajouté est exprimé en fonction de la quantité de concentré de carotte
15 pourpre. En ajoutant 1% d'acide glyoxylique au concentré de carotte pourpre, on obtient une diminution de b^* qui passe de $b^*=11$ à $b^*=-4$ en 24 heures.

Exemple 3 : Coloration d'une boisson.

20 L'ajout de concentré de carotte pourpre de nuance standard ($b^*=8,5$) dans une boisson sans autre colorant permet d'obtenir une boisson colorée dont la valeur de b^* est comprise entre 8 et 8,5. La même expérience a été effectuée avec la composition à nuance bleue selon l'invention, et ayant un $b^*=0$, la valeur de b^* de la boisson mesurée est comprise entre 0 et -0,5.

25 Le concentré peut être incorporé dans la boisson à des teneurs allant de 0,5 à 30 %.

Exemple 4 : Coloration d'un yaourt.

30 L'ajout de concentré de carotte pourpre de nuance standard ($b^*=8,5$) dans un yaourt sans autre colorant permet d'obtenir un yaourt colorée dont le b^* est compris entre 8 et 8,5.

 La même composition d'anthocyanes à nuance bleue que précédemment a été utilisée, et dans ce cas, le b^* du yaourt mesuré est compris entre 0 et -0,5. La quantité de concentré de carotte pourpre incorporée au yaourt est de 1%.

Exemple 5 : Coloration d'un fourrage de gâteau.

5 L'ajout de concentré de carotte pourpre de nuance standard ($b^*=8,5$) dans un fourrage de biscuit sans autre colorant permet d'obtenir un fourrage coloré dont le b^* est compris entre 8 et 8,5. La même composition d'anthocyanes à nuance bleue que précédemment a été utilisée, et dans ce cas, la valeur de b^* du yaourt mesurée est comprise entre 0 et -0,5.

10 Le concentré de carotte pourpre est incorporé au fourrage à une teneur de 1%.

REVENDICATIONS

1. Composition colorante présentant une nuance bleue, comprenant des colorants modifiés de la famille des anthocyanes présents dans un produit naturel d'origine végétale.

5 2. Composition colorante selon la revendication 1, dans laquelle le produit naturel d'origine végétale est le chou rouge.

3. Composition colorante selon la revendication 2, dans laquelle la nuance bleue de cette composition est telle que la valeur de b^* dans le modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " est inférieur à -25, L étant fixé à $65 \pm 0,5$ et les mesures étant effectuées dans une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH } 3,00 \pm 0,05$ à 20°C .

10 4. Composition colorante selon la revendication 2, dans laquelle la nuance bleue de cette composition est telle que la valeur de b^* dans le modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " est inférieur à -30, L étant fixé à $65 \pm 0,5$ et les mesures étant effectuées dans une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH } 3,00 \pm 0,05$ à 20°C .

15 5. Composition colorante selon la revendication 2, dans laquelle la nuance bleue de cette composition est telle que la valeur de b^* dans le modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " est inférieur à -35, L étant fixé à $65 \pm 0,5$ et les mesures étant effectuées dans une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH } 3,00 \pm 0,05$ à 20°C .

20 6. Composition colorante selon la revendication 2, dans laquelle la nuance bleue de cette composition est telle que la valeur de b^* dans le modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " est inférieur à -40, L étant fixé à $65 \pm 0,5$ et les mesures étant effectuées dans une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH } 3,00 \pm 0,05$ à 20°C .

7. Composition colorante selon la revendication 1, dans laquelle le produit naturel d'origine végétale est la carotte pourpre.

25 8. Composition colorante selon la revendication 7, dans laquelle la nuance bleue de cette composition est telle que la valeur de b^* dans le modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " est inférieur à 4, L étant fixé à $65 \pm 0,5$ et les mesures étant effectuées dans une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH } 3,00 \pm 0,05$ à 20°C .

30 9. Composition colorante selon la revendication 7, dans laquelle la nuance bleue de cette composition est telle que la valeur de b^* dans le modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " est inférieur à 2, L étant fixé à $65 \pm 0,5$ et les mesures étant effectuées dans une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH } 3,00 \pm 0,05$ à 20°C .

10. Composition colorante selon la revendication 7, dans laquelle la nuance bleue de cette composition est telle que la valeur de b^* dans le modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " est inférieur à 0, L étant fixé à $65 \pm 0,5$ et les mesures étant effectuées dans une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH } 3,00 \pm 0,05$ à 20°C .

5 11. Composition colorante selon la revendication 7, dans laquelle la nuance bleue de cette composition est telle que la valeur de b^* dans le modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " est inférieur à -2, L étant fixé à $65 \pm 0,5$ et les mesures étant effectuées dans une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH } 3,00 \pm 0,05$ à 20°C .

10 12. Composition colorante selon la revendication 1, dans laquelle le produit naturel d'origine végétale est du sureau.

13. Composition colorante selon la revendication 12, dans laquelle la nuance bleue de cette composition est telle que la valeur de b^* dans le modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " est inférieur à 5, L étant fixé à $65 \pm 0,5$ et les mesures étant effectuées dans une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH } 3,00 \pm 0,05$ à 20°C .

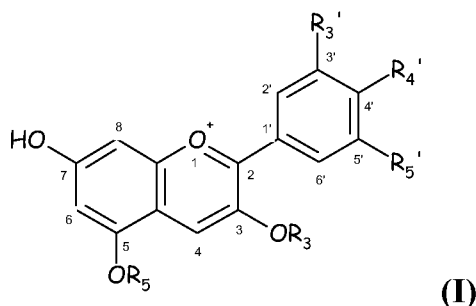
15 14. Composition colorante selon la revendication 12, dans laquelle la nuance bleue de cette composition est telle que la valeur de b^* dans le modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " est inférieur à 3, L étant fixé à $65 \pm 0,5$ et les mesures étant effectuées dans une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH } 3,00 \pm 0,05$ à 20°C .

20 15. Composition colorante selon la revendication 12, dans laquelle la nuance bleue de cette composition est telle que la valeur de b^* dans le modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " est inférieur à 1, L étant fixé à $65 \pm 0,5$ et les mesures étant effectuées dans une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH } 3,00 \pm 0,05$ à 20°C .

25 16. Composition colorante selon la revendication 12, dans laquelle la nuance bleue de cette composition est telle que la valeur de b^* dans le modèle "1976 CIE $L^*a^*b^*$ " est inférieur à -1, L étant fixé à $65 \pm 0,5$ et les mesures étant effectuées dans une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH } 3,00 \pm 0,05$ à 20°C .

17. Procédé de modification bathochrome des colorants de la famille des anthocyanes présents dans un produit naturel d'origine végétale, caractérisé par le fait que l'on fait réagir ces anthocyanes avec au moins un aldéhyde.

30 18. Procédé selon la revendication 17 dans lequel le produit naturel d'origine végétale comprend des anthocyanes de formule (I) suivante



avec R_3' , R_4' et R_5' étant indépendamment H, OH, ou OCH_3 , R_3 et R_5 étant indépendamment H ou un glycoside acétylé ou non.

5 19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, dans lequel le ou les aldéhyde(s) sont choisis dans le groupe constitué des aldéhydes de formule (II) R_6 -CHO avec R_6 étant un alkyle ou alkényle en C_1 à C_8 , ou R_6 étant $COOH-R_7$ ou $CHO-R_7$ avec R_7 étant un alkyle ou alkényle en C_0 à C_8 , ou R_6 étant un cycle hydrocarboné saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un ou plusieurs

10 hétéroatomes N, O, ou S.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, dans laquelle la modification bathochrome permet d'obtenir une diminution de b^* d'au moins 5 unités dans les anthocyanes modifiées par rapport aux anthocyanes non modifiées, dans un système modèle " $1976\text{ CIE }L^*a^*b^*$ ", L étant fixé à $65 \pm 0,5$ et les mesures étant effectuées dans une solution aqueuse tamponnée à $pH\ 3,00 \pm 0,05$ à $20^\circ C$.

15

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, dans lequel au moins un aldéhyde est choisi parmi l'acétaldéhyde, le butyraldéhyde, le valéraldéhyde, le propionaldéhyde, l'isovaléraldéhyde, l'isobutaraldéhyde, le

20 salicylaldéhyde, le benzaldéhyde, le 2,3-dihydroxybenzaldéhyde, le furaldéhyde, le t-cinnamaldéhyde, le glutaraldéhyde, l'acide glyoxylique, le glyoxal.

22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel au moins un aldéhyde est choisi parmi l'acide glyoxylique ou le furaldéhyde.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 22, dans lequel on ajoute au moins un polyphénol de la famille des flavonoïdes, des acides cinnamiques ou des phlorotannins.

25

24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel le flavonoïde est un flavanol, un flavonol, une chalcone, une flavone ou une isoflavone.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 24, dans lequel le produit naturel d'origine végétale est broyé avant de subir une étape de séparation solide/liquide.

5 26. Procédé selon la revendication 25, dans lequel le produit naturel d'origine végétale est broyé à un pH inférieur à 7.

27. Procédé selon la revendication 25, dans lequel le produit naturel d'origine végétale est broyé à un pH inférieur à 5.

10 28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 27, dans lequel le produit naturel d'origine végétale est du chou rouge, de la carotte pourpre ou du sureau.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 28, dans lequel le ou les aldéhydes sont ajoutés en quantité telle que le rapport molaire aldéhydes/anthocyanes soit compris entre 1/10 et 2/1 par rapport à la quantité d'anthocyanes présentes dans le produit naturel d'origine végétale.

15 30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 29, dans lequel, après agitation à une température supérieure à 0°C, on clarifie le jus obtenu avant de le concentrer pour donner un produit hydrosoluble.

31. Procédé selon la revendication 30, dans lequel, l'étape d'agitation s'effectue à une température supérieure à 10°C.

20 32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 28, dans lequel le ou les aldéhydes sont ajoutés en un rapport molaire aldéhydes/anthocyanes strictement supérieur à 2/1 par rapport à la quantité d'anthocyanes présentes dans le produit naturel d'origine végétale.

25 33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 28 et 32, dans lequel, après agitation à une température supérieure à 0°C, on procède à une séparation liquide/solide des deux phases obtenues.

34. Procédé selon la revendication 33, dans lequel l'agitation s'effectue à une température supérieure à 10°C.

30 35. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 28 et 32 à 34, dans lequel la phase liquide est concentrée pour donner un produit hydrosoluble.

36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 28 et 32 à 34, dans lequel la phase solide est séchée pour donner un produit non hydrosoluble.

37. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 en tant qu'additif ou ingrédient lors de la fabrication d'un produit alimentaire.

5 38. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour la coloration de fourrage de gâteaux et biscuits.

39. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour la coloration de produits laitiers.

40. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour la coloration de boissons.

10 41. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour la coloration de confiseries.

FIG.1

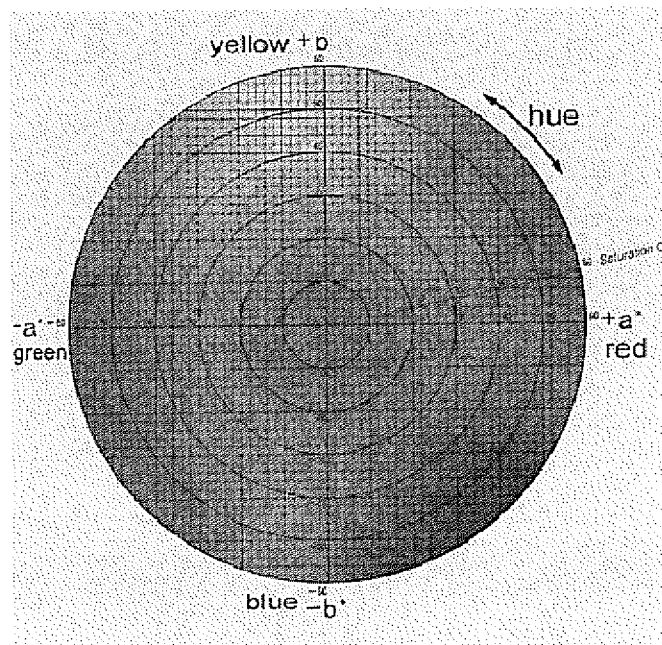


FIG.4