

(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
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/013407 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **D06P 1/34**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002321

(22) Date de dépôt international : 22 juillet 2003 (22.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/09542 26 juillet 2002 (26.07.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **UNIVERSITE LOUIS PASTEUR** [FR/FR]; Etablissement Public à Caractère Scientifique, Cu, Iturel et Professionnel, 4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (FR).

(71) Déposant et

(72) Inventeur : **GEORGE, Florian** [FR/FR]; 19a, boulevard Wilson, F-67000 Strasbourg (FR).

(74) Mandataire : **CABINET NUSS**; 10, rue Jacques Kablé, F-67080 Strasbourg Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

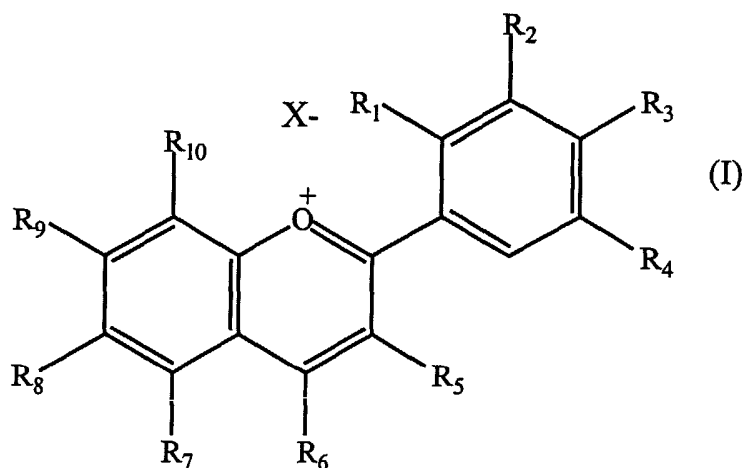
Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF FLAVYLIUM COMPOUND DERIVATIVES TO BE FIXED TO SOLID SUBSTRATES, FIXING COMPOSITIONS USED, AND RESULTING SUBSTRATES

(54) Titre : UTILISATION DE DERIVES DE COMPOSES FLAVYLIUM POUR LEUR FIXATION SUR DES SUBSTRATS SOLIDES, COMPOSITIONS DE FIXATION UTILISEES ET SUBSTRATS OBTENUS



(57) Abstract: The invention relates to the fixing of active chemical substances to different supports and particularly the use of flavylum salts to be incorporated into different solid substrates, especially textiles and cellulose supports such as paper in order to create a woven or non-woven material in the broad sense of the term or a paper that is physically, chemically, or biologically active and is preferably photostable. Disclosed is the use of compounds of general formula (I) in which R₁ to R₁₀ have the meanings indicated in the description. The invention particularly applies to the fixing of active molecules to different supports, especially for dyeing organic or synthetic fibers.

(57) Abrégé : La présente invention concerne le domaine de la fixation de substances chimiques actives sur différents supports et plus particulièrement l'utilisation de sels de flavylum pour leur incorporation dans différents substrats solides, notamment les textiles et les supports celluloseux tels que le papier afin de créer un matériau tissé ou non-tissé au sens large du terme ou un papier, physiquement, chimiquement ou biologiquement actif et de préférence photostable. Elle a pour objet l'utilisation de composés de formule générale (I) dans laquelle, les substituants R₁ à R₁₀ sont tels que définis dans la description. L'invention est plus particulièrement applicable dans le domaine de la fixation de molécules actives sur différents supports, en particulier pour la teinture de fibres organiques ou synthétiques.

WO 2004/013407 A2

- 1 -

Utilisation de dérivés de composés flavylum pour leur fixation sur des substrats solides, compositions de fixation utilisées et substrats obtenus

La présente invention concerne le domaine de la fixation de substances chimiques actives sur différents supports et plus particulièrement l'utilisation de sels de flavylum pour leur incorporation dans différents substrats solides, notamment les textiles et les supports
5 cellulotiques tels que le papier, afin de créer un matériau tissé ou non-tissé au sens large du terme ou un papier, physiquement, chimiquement ou biologiquement actif et de préférence photostable.

Selon un aspect plus précis, la présente invention concerne encore plus particulièrement l'utilisation de sels de flavylum dans le
10 domaine de la coloration ou teinture de substrats organiques ou synthétiques.

Bien des composés comportant un noyau flavylum constituent la structure de base des colorants naturels qui sont responsables de la plupart des teintes rouges, bleues ou violettes, des fleurs ou des fruits du
15 monde entier, et que l'on connaît communément sous l'appellation anthocyanes, ou encore anthocyanidines, lorsqu'il s'agit de la forme aglycone des anthocyanes.

Ces anthocyanes et anthocyanidines ont été autrefois largement utilisées comme colorants naturels dans la teinture des textiles. Leur
20 utilisation pour cette application fût ensuite abandonnée en raison du manque de solidité des teintures obtenues, en particulier à la lumière naturelle et au lavage.

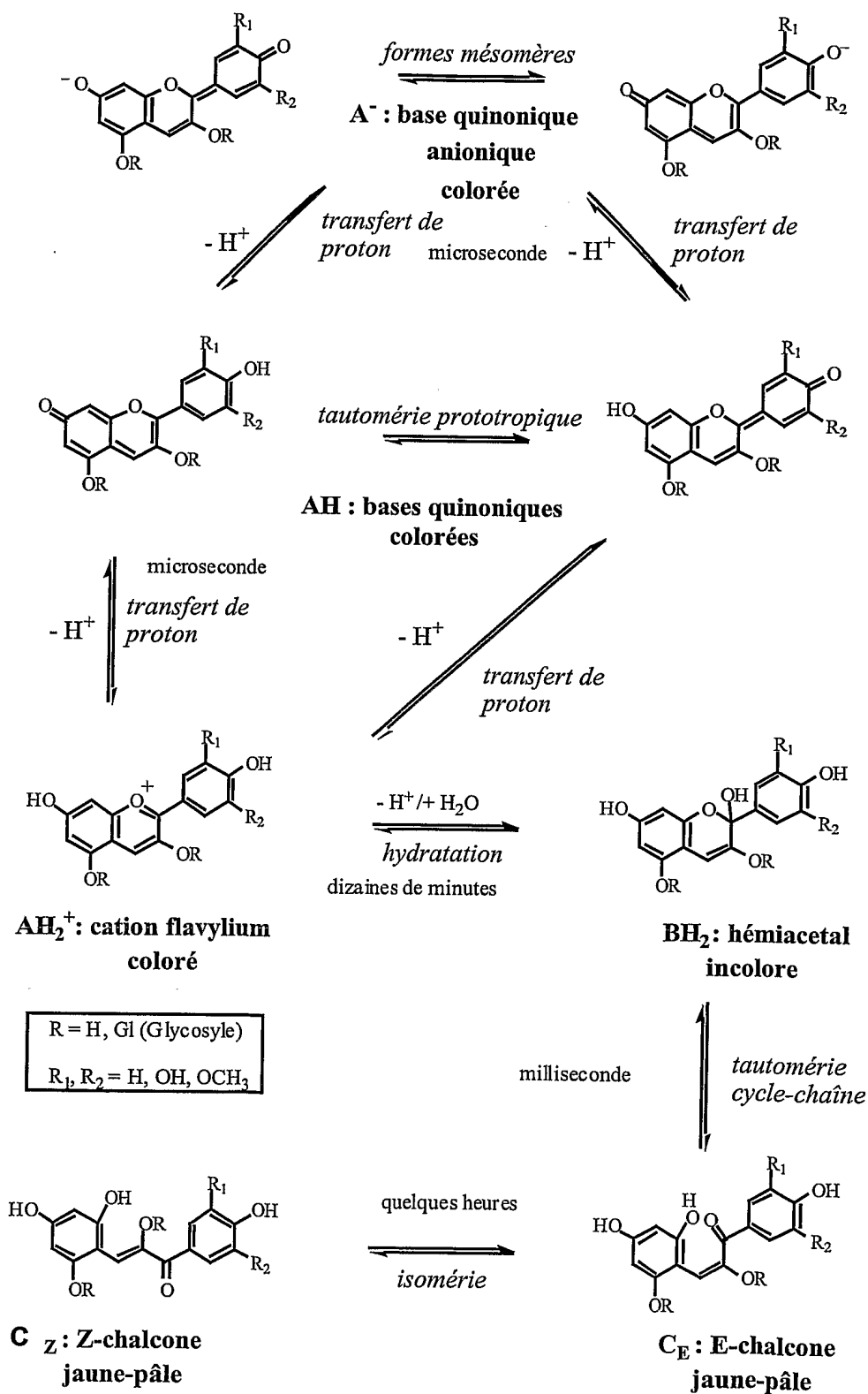
Ainsi dans l'industrie alimentaire, il a été préconisé de prévenir la décoloration engendrée par la lumière des compositions contenant ces
25 colorants anthocyaniques et anthocyanidiniques peu stables en les photostabilisant par association à des flavonols ou à des dérivés d'acide ascorbique.

L'utilisation des dérivés anthocyaniques sur les fibres cellulotiques n'a jamais été tentée en raison de la nature basique des fibres
30 cellulotiques, le pH jouant un rôle important dans la stabilité à la lumière des ces composés.

De plus une contrainte importante pour l'expression des propriétés chimiques, physiques et biologiques des anthocyanes est la

- 2 -

nécessité sur le support solide, de conserver les divers équilibres régissant les anthocyanes en solution aqueuse comme montré dans le schéma ci-après.

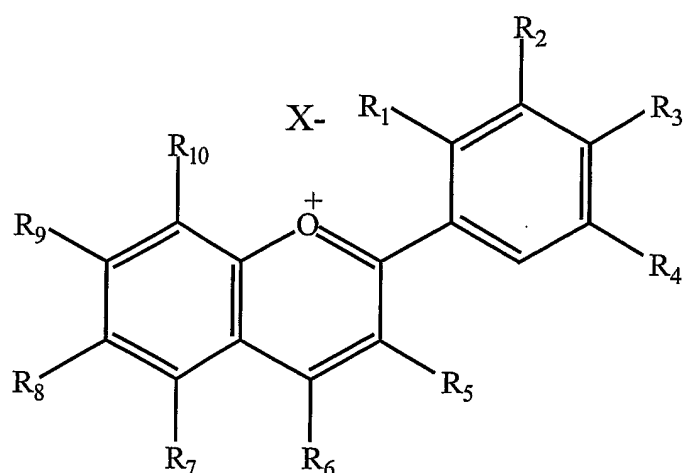


- 3 -

La présente invention a pour but de pallier au moins certains des inconvénients précités.

Dans ce but elle a pour objet l'utilisation de composés de formule générale

5 (I)



10

(I)

dans laquelle, les substituants R_1 à R_{10} désignent, indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène ;
- 15 - un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe acyloxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non ;
- un groupe nitro, un groupe nitrile, un halogène, un radical
- 20 comportant au moins un atome de silicium, un atome de soufre ou un atome de phosphore ;
- un groupe -O-glycosyl, un groupe -O-glycosyl substitué par au moins un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe acyloxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée
- 25 ou non, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non ;
- un groupe alcényle en C_2 à C_{30} , linéaire ou ramifié, acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome,

- 4 -

notamment du type oxygène, soufre, azote, et/ou éventuellement substitué par au moins un groupement différent d'un atome d'hydrogène ;

- un groupe aryle, un groupe aralkyle, un groupe alkylaryle en C_6 à C_{30} , éventuellement substitués par au moins un groupement différent d'un atome d'hydrogène ;

- un groupe NY_1Y_2 ou $N=CY_1Y_2$, dans lesquels Y_1 et Y_2 désignent, indépendamment l'un de l'autre :

- un atome d'hydrogène ;
- un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée, saturée ou insaturée ;

- un groupe alcényle en C_2 à C_{30} , linéaire ou ramifié, acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome, notamment du type oxygène, soufre, azote, et/ou éventuellement substitué par au moins un groupement différent d'un atome d'hydrogène ;

- un groupe aryle, un groupe aralkyle, un groupe alkylaryle en C_6 à C_{30} , éventuellement substitués par au moins un groupement différent d'un atome d'hydrogène,

dans laquelle formule (I), Y_1 et Y_2 peuvent encore former, ensemble, un cycle comportant de 4 à 8 atomes, de préférence de 5 à 7 atomes de carbone et/ou d'azote et/ou d'oxygène et/ou de soufre, un tel cycle pouvant être substitué ou non, aromatique ou non,

dans laquelle formule (I), X^- représente :

- un anion dérivé d'un acide organique, en particulier un anion acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, sulfate, phosphate,

- un anion dérivé d'un acide minéral, en particulier un anion bromure, chlorure, borotétrafluorure ou perchlorure,

- un anion dérivé d'un groupement sulfate ou sulfonate,

pour l'obtention de substrats solides tels que des fibres naturelles ou synthétiques, en particulier des fibres cellulosiques, sur lesquels substrats lesdits composés sont fixés, notamment par imprégnation.

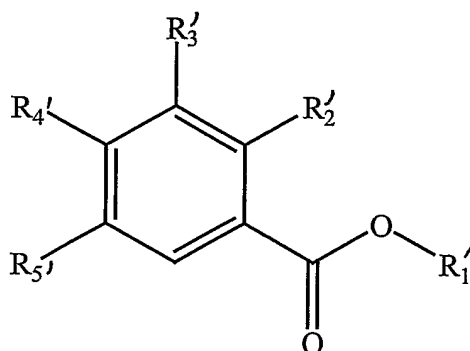
En effet, la demanderesse a constaté de manière surprenante et inattendue que la fixation, dans certaines conditions, de certains dérivés flavyliums sur les fibres cellulosiques permettait de rendre ces dernières photostables, c'est-à-dire résistantes à une exposition normale voire prolongée la lumière naturelle du jour, le cas échéant à une exposition de lumière artificielle principalement constituée de rayons UV.

- 5 -

Selon une caractéristique de l'invention, il est prévu l'utilisation de composés répondant à la formule (I), dans laquelle au moins deux substituants voisins R_X et R_{X+1} (où x est un entier compris entre 1 et 9, bornes incluses) parmi les substituants R_1 à R_{10} forment ensemble un cycle comportant de 4 à 8 atomes, de préférence de 5 à 7 atomes, de carbone et/ou d'azote et/ou d'oxygène et/ou de soufre, un tel cycle pouvant être substitué ou non, aromatique ou non, les autres substituants parmi R_1 à R_{10} non conformés en cycle(s) étant comme précédemment définis.

En particulier, la demanderesse a observé que l'ajout, lors de fixation de ces anthocyanes sur des fibres textiles, de dérivés d'acides benzoïques permettait avantageusement de les photostabiliser.

La présente invention a également pour objet l'utilisation des composés de formule (I) précités mis en œuvre avec un agent de fixation photostabilisant supplémentaire de formule (II) :



(II)

20

dans laquelle le substituant R_1' désigne :

- un atome d'hydrogène ;
- un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée, saturée ou non ;

- un groupe glycosyl, un groupe glycosyl substitué par au moins un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe acyloxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non ;

30

- 6 -

les substituants R_2 , R_3 , R_4 , R_5 désignant, indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène ;
- un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe acyloxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non ;
- un groupe nitro, un groupe nitrile, un halogène, un radical comportant au moins un atome de silicium, un atome de soufre ou un atome de phosphore ;
- un groupe -O-glycosyl, un groupe -O-glycosyl substitué par au moins un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe acyloxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non ;
- un groupe alcényle en C_2 à C_{30} , linéaire ou ramifié, acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome, notamment du type oxygène, soufre, azote, et/ou éventuellement substitué par au moins un groupement différent d'un atome d'hydrogène ;
- un groupe aryle, un groupe aralkyle, un groupe alkylaryle en C_6 à C_{30} , éventuellement substitués par au moins un groupement différent d'un atome d'hydrogène.

De manière avantageuse, l'agent de fixation supplémentaire est préférentiellement l'acide benzoïque ou un méthylbenzoate, plus préférentiellement l'acide 4-hydroxybenzoïque ou l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque, et encore plus préférentiellement l'acide gallique.

Selon une autre caractéristique, l'utilisation d'un composé de formule (I) selon l'invention, le cas échéant en présence d'au moins un agent de fixation de formule (II) comme agent photostabilisant selon l'invention est prévue pour la coloration ou la teinture de substrats solides, en particulier pour la coloration ou la teinture de fibres.

De préférence, l'utilisation précitée est prévue pour la coloration ou la teinture de fibres naturelles, telles que notamment des fibres de coton, de lin ou de cellulose ainsi que pour la coloration ou teinture de fibres synthétiques, notamment des fibres polymériques telles que des fibres polyesters. De façon avantageuse, ces utilisations sont

- 7 -

caractérisées en ce que l'opération de coloration ou de teinture se fait par thermosolage, par la technique dite "pad-stream" ou par foulardage.

De façon particulièrement utile et pratique, l'utilisation selon l'invention est caractérisée en ce que le ou les composés de formule (I), éventuellement additionnés de composés de formule (II) sont mis en solution dans un milieu aqueux.

Selon une variante, l'utilisation selon l'invention est caractérisée en ce que le ou les composés de formule (I), éventuellement additionnés de composés de formule (II) sont mis en solution dans un milieu aqueux contenant en outre un solvant organique acceptable sur le plan cosmétique et/ou pharmacologique.

De manière avantageuse, l'utilisation selon l'invention est caractérisée en ce que la teneur totale en composés (I) mis en œuvre est comprise, en poids, entre 0,01 % et 20 %, de préférence entre 0,05 % et 10 % par rapport au poids total de la préparation les contenant.

En outre, l'utilisation selon l'invention est encore caractérisée en ce que la teneur totale en composés (II) mis en œuvre est comprise, en poids, entre 0,1 et 50 fois, de préférence entre 0,5 et 10 fois le poids total des composés de formule (I) mis en œuvre.

Par ailleurs, l'utilisation selon l'invention d'au moins un composé de formule (I), le cas échéant en présence d'au moins un agent de fixation supplémentaire de formule (II) est prévue pour la fixation, sur des substrats solides, d'entités fonctionnelles actives de formule (I) présentant au moins une propriété physique et/ou chimique et/ou biologique, notamment thérapeutique particulière(s) avec maintien de la ou des activités desdites entités après fixation sur ledit substrat solide.

La présente invention a encore pour objet une composition de fixation d'entités fonctionnelles actives, telles que des molécules ou principes actifs, sur des substrats solides, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un composé de formule (I) selon l'invention, le cas échéant en présence d'au moins un agent de fixation supplémentaire de formule (II) selon l'invention, pour la fixation, sur lesdits substrats solides, desdites entités fonctionnelles actives de formule (I) présentant au moins une propriété physique et/ou chimique et/ou biologique, notamment thérapeutique particulière(s) avec maintien de la ou des activités desdites entités après leur fixation sur ledit substrat solide.

De façon avantageuse, la composition selon l'invention est

- 8 -

caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une substance colorante de formule générale (I), le cas échéant en présence d'au moins un agent de fixation supplémentaire de formule (II).

Par ailleurs, la composition selon l'invention est encore
5 caractérisée en ce que la teneur totale en composés (I) mis en œuvre dans ladite composition est comprise, en poids, entre 0,01 % et 20 %, de préférence entre 0,05 % et 10 % par rapport au poids total de la composition les contenant, respectivement en ce que la teneur totale en composés (II) mis en œuvre dans ladite composition est comprise, en poids, entre 0,1 et 50
10 fois, de préférence entre 0,5 et 10 fois le poids total des composés de formule (I) mis en œuvre dans ladite composition.

De préférence, la composition selon l'invention est caractérisée en ce que le composé de formule générale (II) ou agent de fixation supplémentaire est préférentiellement l'acide benzoïque ou un
15 méthylbenzoate, plus préférentiellement l'acide 4-hydroxybenzoïque ou l'acide 3,4-dihydrobenzoïque, et encore plus préférentiellement l'acide gallique.

De manière particulièrement avantageuse, la composition selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, au moins un
20 métal sous la forme d'un sel métallique, choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, le fer, le cuivre, le magnésium et le ruthénium.

Selon une autre caractéristique la composition selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle présente, en solution, un pH compris entre 2 et 11, de préférence compris entre 5 et 10.

25 La présente invention a encore pour objet un substrat solide, en particulier matière textile, coloré ou teint par l'application d'une composition selon l'invention ainsi qu'un substrat solide physiquement, chimiquement ou biologiquement actif obtenu par l'application par trempage, enduction, imprégnation, vaporisation ou un procédé analogue,
30 d'une composition selon ladite invention.

Grâce à la présente invention, il est possible de conserver les équilibres des composés flavyliums en solution aqueuse et d'obtenir des supports solides imprégnés stables à la lumière.

L'utilisation des produits issus de la présente invention permet
35 notamment la confection de vêtements, de produits cosmétiques, de produits pharmaceutiques, de médicaments...

La présente invention permet l'utilisation de composés flavyliums, anthocyanidines, de dérivés anthocyanidines et de composés flavyliums ainsi que les dérivés hémiacétals, rétro-chalcones et bases quinoniques à des concentrations non-toxiques éventuellement en combinaison avec des dérivés d'acide benzoïque de formule (II) s'incluant dans les textiles et les milieux cellulosiques pour créer un matériau tissé ou non-tissé au sens large du terme ou un papier, physiquement, chimiquement ou biologiquement actif et de préférence photostable.

La présente invention permet ainsi d'utiliser des composés du type flavylum pour leur fixation sur les textiles comme par exemple la laine, coton, polyamides, nylon en association avec un dérivé d'acide benzoïque de formule (II). Dans le cas des fibres cellulosiques contenant déjà des dérivés d'acide benzoïques, la fixation se fait simplement par solution contenant le ou les anthocyanes souhaités.

Il sera démontré par des exemples ci-après que les équilibres en question sont bien maintenus sur ces fibres textiles ou cellulosiques imprégnées.

La présente invention permet l'utilisation de composés du type flavylum, sous forme pure ou d'extraits végétaux les contenant avec un dérivé d'acide benzoïque de formule (II) pour ou dans une composition destinée à la fixation sur les textiles ou polymères. Selon une variante la présente invention permet l'utilisation de composés du type flavylum, sous forme pure ou d'extraits végétaux les contenant pour ou dans une composition destinée à la fixation sur fibres cellulosiques.

La composition tinctoriale selon l'invention peut éventuellement contenir, pour varier les nuances ou encore les enrichir en reflets, outre les composés du type flavylum, d'autres colorants directs naturels bien connus de l'état de la technique, et notamment, des hydroxy-anthraquinones, des benzoquinones, d'autres colorants directs de synthèse classiquement utilisés en teinture directe des textiles et papiers, tels que par exemple, des colorants nitrés benzéniques, des nitropyridines, des colorants anthraquinoniques, des colorants mono- ou diazoïques, triarylméthaniques, aziniques, acridiniques, et xanthéniques, ou encore des colorants métallifères.

Comme évoqué ci-dessus, la composition tinctoriale selon la présente l'invention peut éventuellement contenir, pour varier les nuances,

- 10 -

les enrichir en reflets ou faciliter l'accroche, des composés du type flavylum sur le substrat, des métaux tels que l'aluminium, le fer, le cuivre, le magnésium et le ruthénium.

Le milieu approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et/ou des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique.

Ladite composition tinctoriale peut contenir, en outre, divers adjuvants usuels et des agents antioxydants, des parfums, des agents séquestrants, des agents dispersants, des agents épaississants, des agents opacifiants, des agents mouillants et des agents « anti-mousse » ainsi que tout autre adjuvant utilisé habituellement en teinture des fibres textiles, papier ou des polymères.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires susmentionnés, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les additifs envisagés.

La composition tinctoriale selon l'invention peut être formulée à pH acide, neutre ou alcalins, le pH pouvant varier par exemple de 2 à 11 et de préférence de 5 à 10 et pouvant être ajustée au moyen d'un agent d'alcalinisation ou d'agent d'acidification ou de tampons classiques bien connus de l'homme du métier.

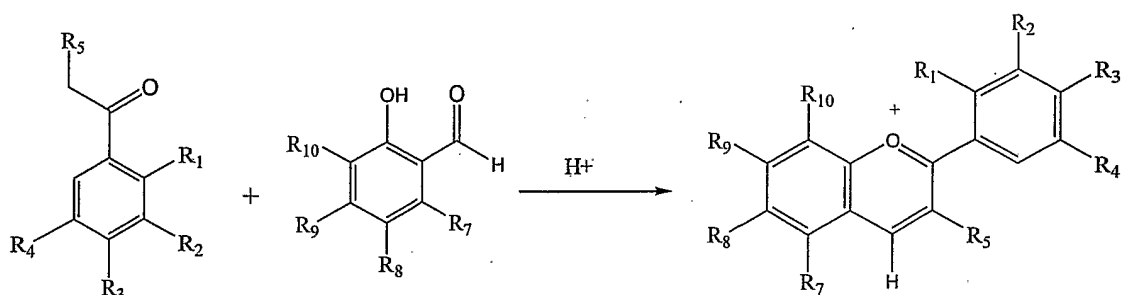
Les mélanges obtenus sont parfaitement appropriés à la teinture par les techniques de thermosolage, de teinture dite « pad steam », de foulardage entre autres.

La présente invention sera maintenant illustrée à l'aide d'exemples non limitatifs.

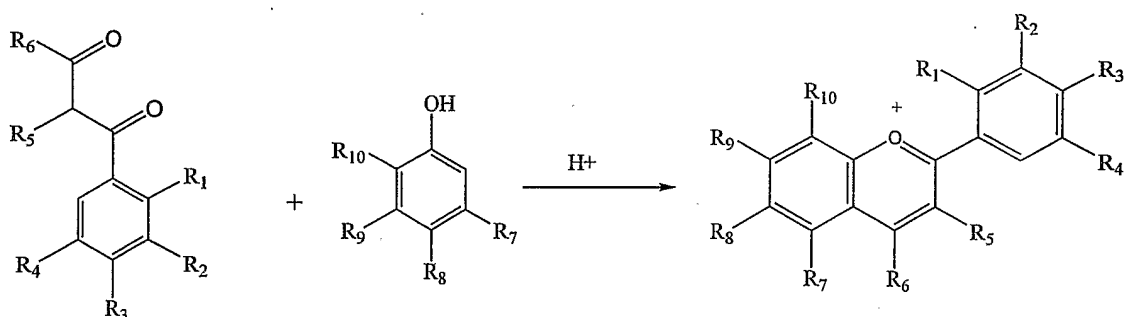
En ce qui concerne la synthèse des composés flavylum selon l'invention, il y a lieu de distinguer le cas où R_4 est un atome d'hydrogène et les autres cas où R_4 est différent d'un atome d'hydrogène.

Dans le premier cas, la méthode de synthèse implique la condensation d'une orthohydroxybenzaldéhyde avec une acétophénone convenablement substituées, en milieu acide, selon le schéma ci-dessous.

- 11 -



Si R_4 est différent d'un atome d'hydrogène, la méthode de synthèse impliquera la condensation d'un phénol avec une 1-phén-1,3-dione convenablement substitués, en milieu acide, selon le schéma ci-dessous.



Exemple 1 : Synthèse du chlorure de 2-β-naphthyl-1-(7,8-dihydroxy)-benzopyrilium

10

387 mg de 2-acétonaphtone (2,27 mmol) et 338 mg de 2,3,4-trihydroxybenzaldéhyde (2,27 mmol) ont été dissout dans une solution de 40 ml d'acide formique (pur) contenant 10 % d'acide chlorhydrique concentré (à 37,5% poids). Le mélange réactionnel est soumis à une agitation soutenue pendant quarante-huit heures à température ambiante puis évaporé à sec sous vide. Le résidu est lavé plusieurs fois à l'éther, puis dissout dans 2 ml de méthanol acidifié à 5 % d'HCl. Le chlorure de flavylium (rouge-bordeaux) est recristallisé par addition lente d'éther. Le rendement est de 58 %.

15

- 12 -

UV: $\lambda(\text{nm})_{(\text{HCl } 0,1 \text{ M})}$: 282, 346 et 472.

^1H RMN : (500 MHz; DMSO-*d*6 / TFA-*d* ; 298 K): 9,42 (1 H; d; 8,6 Hz; H4); 9,31 (1 H; d; 1,6 Hz; H8'); 8,75 (1 H; d; 8,6 Hz; H3); 8,51 (1 H; dd; 8,8 / 1,9 Hz; H2'); 8,21 (1 H; d; 8,8 Hz; H3'); 8,18 (1 H; d; 8,0 Hz; H7'); 8,05 (1 H; d; 7,7 Hz; H4'); 7,86 (1 H; d; 8,9 Hz; H5); 7,75 (1 H; t; 8,6 Hz; H5'); 7,68 (1 H; t; 8,6 Hz; H6'); 7,59 (1 H; d; 8,8 Hz; H6).

Exemple 2 : Fixation du chlorure de 2- β -naphthyl-1-(7,8-dihydroxy)-benzopyrilium sur des fibres cellulosiques

10 grammes de pulpe de fibres cellulosiques et 5 mg de chlorure de 2- β -naphthyl-1-(7,8-dihydroxy)-benzopyrilium sont mis en solution dans 100 ml d'eau distillée (pH=6 ; température 20 °C) et maintenus sous agitation pendant 2 heures. La pulpe colorée est filtrée, lavée puis utilisée pour produire une toile papier.

La photostabilité de la toile papier est déterminée par colorimétrie après irradiation pendant 4 heures à la lumière blanche et pendant un mois à la lumière du jour sous une plaque en verre et exprimé en pourcentage.

Les résultats obtenus en fonction des différentes fibres sont résumés dans le tableau ci-dessous.

	Couleur	Stabilité (lumière blanche)	Stabilité (lumière jour/ verre)
Fibres longues non blanchies	Violet pâle	89 – 93 %	89 - 92 %
Fibres longues blanchies	Rouge violet	95 – 97 %	93 - 96 %
Fibres courtes non blanchies	Violet pâle	94 – 97 %	95 - 96 %
Fibres courtes blanchies	Rouge violet	94 – 97 %	93 - 95 %
Cellulose	Violet pâle	88 – 92 %	85 - 88 %

Tableau 1

- 13 -

Exemple 3 : Fixation du chlorure de 2- β -naphthyl-1-(7,8-dihydroxy)-benzopyrilium sur des fibres cellulosiques en présence d'un métal

5

10 grammes de pulpe de fibres cellulosiques et 5 mg de chlorure de 2- β -naphthyl-1-(7,8-dihydroxy)-benzopyrilium sont mis en solution dans 50 ml d'eau distillée (pH=6 ; température 20°C). On ajoute 50 mg chlorure d'aluminium (AlCl₃) et le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 2 heures. La pulpe colorée est filtrée, lavée puis utilisée pour produire une toile papier.

10

La photostabilité de la toile papier est déterminée après irradiation pendant 4 heures à la lumière blanche et pendant un mois à la lumière du jour sous une plaque en verre.

15

Les résultats obtenus en fonction des différentes fibres sont résumés dans le tableau ci-dessous.

20

	Couleur	Stabilité (lumière blanche)	Stabilité (lumière jour/ verre)
Fibres longues non blanchies	Vert pâle	92 - 95 %	89 – 93 %
Fibres longues blanchies	Vert foncé	93 - 98 %	93 – 96 %
Fibres courtes non blanchies	Vert kaki pâle	89 - 92 %	88 – 90 %
Fibres courtes blanchies	Vert émeraude foncé	94 - 97 %	93 – 95 %
Cellulose	Vert pâle	85 - 89 %	82 – 85 %

Tableau 2

- 14 -

Exemple 4 : Synthèse du chlorure de 7,8-
dihydroxy-3',4',5'-triméthoxy flavylum

500 mg de 3,4,5-triméthoxyacétophénone (1,93 mmol) et
5 330 mg de 2,3,4-trihydroxybenzaldéhyde (1,93 mmol) ont été dissout dans
une solution de 40 ml d'acide formique (pur) contenant 10 % d'acide
chlorhydrique concentré (à 37,5% en poids). Le mélange réactionnel est
soumis à une agitation soutenue pendant quarante-huit heures à température
ambiante puis évaporé à sec sous vide. Le résidu est lavé plusieurs fois à
10 l'éther, puis dissout dans 2 ml de méthanol acidifié à 5 % d'HCl. Le chlorure
de flavylum (bordeaux) est recristallisé par addition lente d'éther. Le
rendement est de 81 %.

15 UV: $\lambda(\text{nm})_{(\text{HCl } 0,1 \text{ M})}$: 244, 276 et 474.

^1H RMN: (200 MHz; DMSO-*d*₆ / TFA-*d*; 298 K): 9,33 (1 H;
d; 8,8 Hz; H4); 8,70 (1 H; d; 9,0 Hz; H3); 7,82 (2 H; s; H2', H6'); 7,80 (1 H;
d; 8,9 Hz; H5); 7,53 (1 H; d; 8,9 Hz; H6) 3,95 (6 H; s; OCH₃ (3', 5')); 3,87
(3 H; s; OCH₃ (4')).

20

Exemple 5 : Fixation photostable du chlorure de 7,8-dihydroxy-
3',4',5'-triméthoxy flavylum sur laine

25 Méthode 1 :

10 grammes de laine brute lavée, 5 mg de chlorure de 7,8-
dihydroxy-3',4',5'-triméthoxy flavylum et 100 mg d'un dérivé d'acide
benzoïque de formule (II) sont mis en solution dans 100 ml d'eau distillée
(pH=6). Le milieu réactionnel est porté à 95 °C en 30 mn puis laissé à
30 température ambiante pendant 1 heure sous agitation. La réaction terminée,
le bain est refroidi par adjonction d'eau. La laine colorée est lavée puis
séchée.

35

- 15 -

Méthode 2 :

10 grammes de laine brute lavée sont trempées pendant 15 minutes dans une solution composée de 5 mg de chlorure de 7,8-dihydroxy-3',4',5'-triméthoxy flavylum et 100 mg d'un dérivé d'acide benzoïque de formule (II) en solution dans 50 ml d'eau distillée (pH=6). La laine est récupérée puis stockée pendant 48 heures dans une poche en matière plastique. La laine colorée est lavée puis séchée.

La photostabilité de la laine colorée est déterminée après irradiation à la lumière du jour sous une plaque en verre et comparée au même échantillon stocké à l'abri de la lumière.

Les résultats obtenus en fonction des différents acides de formule (II) en fonction des durées d'exposition sont résumés dans le tableau ci-après.

Dérivé d'acide benzoïque	Couleur	2 semaines	1 mois	3 mois
Aucun	Violet pâle	blanc	blanc	blanc
Acide 4-hydroxy benzoïque	Rouge-violet	Rouge-violet	Rose violet	Rose pâle
Acide benzoïque	Violet pâle	Violet pâle	rose	blanc
Acide 3,4-dihydroxy benzoïque	Violet	Violet	violet	Rose violet
Acide gallique	Violet foncé	Violet foncé	Violet foncé	Violet foncé
Méthyl benzoate	Violet pâle	Violet pâle	rose	blanc

Tableau 3

Exemple 6 : Synthèse du borotétrafluorure de 4',7-dihydroxy flavylum

0,99 g de 4'-hydroxyacétophénone (1,93 mmol) et 1 g de 2,4-dihydroxybenzaldéhyde (7,24 mmol) ont été dissout dans une solution de

- 16 -

40 ml d'acide formique (pur) contenant 10 % d'acide chlorhydrique concentré (à 37,5 % en poids). Le mélange réactionnel est soumis à une agitation soutenue pendant quarante-huit heures à température ambiante puis évaporé à sec sous vide. Le résidu est lavé plusieurs fois à l'éther, puis dissout dans 2 ml de méthanol acidifié à 10 % d' HBF_4 . Le borotétrafluorure de flavylum (orange) est recristallisé par addition lente d'éther. Le rendement est de 45 %.

UV: $\lambda(\text{nm})_{(\text{HCl } 0,1 \text{ M})}$: 248, 282 et 454.

10

^1H RMN: (200 MHz; CD_3OD ; 298 K): 9,03 (1 H; d; 8,8 Hz; H4); 8,37 (1 H; d; 8,8 Hz; H3); 8,34 (1 H; d; 8,8 Hz; H5); 8,20 (1 H; d; H6'); 8,00 (1 H; d; H2'); 7,53 (1 H; d; 2,2 Hz; H8), 7,33 (1 H; dd; 8,8 Hz, 2,2 Hz; H6), 7,01 (2 H; dd; 8,8 Hz; 2,2 Hz, H3' et H5').

15

Exemple 7 : Fixation photostable sur coton et conservation des propriétés physico-chimiques des anthocyanes.

20

10 grammes de coton blanchi, 5 mg de borotétrafluorure de 4',7-dihydroxy flavylum et 100 mg d'acide gallique sont mis en solution dans 100 ml d'eau distillée (pH=6). Le milieu réactionnel est porté à 95 °C en 30 mn puis laissé à température pendant 1 heure sous agitation. La réaction terminée, le bain est refroidi par adjonction d'eau. Le coton coloré est lavé puis séché.

25

Le tableau ci-dessous montre les résultats obtenus en fonction des différents traitements subis par le coton coloré. Les différentes formes obtenues font référence au schéma donné en introduction.

30

35

- 17 -

Milieu	Couleur	Forme chimique	Couleur après irradiation pendant 2 mois à la lumière du jour
pH=2 avec HCl 0,01 M	Jaune vif	Flavylium	Jaune vif
pH=12 avec NaOH 0,01 M	Jaune pâle	Chalcone	orange
Sans traitement (témoin)	Orange	Base quinonique	Orange
Irradiation du témoin 25 mn à la lumière blanche	Jaune pâle	Chalcone	Jaune pâle
Coton témoin irradié puis remis 2 heures dans l'obscurité	Orange	Base quinonique	Orange

Tableau 4

5

Exemple 8 : Synthèse du chlorure de 5,7-dihydroxy-4-méthylflavylium

10 1 g de pyrogallol (7,93 mmol) et 1,286 g de 1-benzylacétophénone (1,93 mmol) ont été dissout dans une solution de 50 ml d'acide formique (pur) contenant 10 % d'acide chlorhydrique concentré (à 37,5 % en poids). Le mélange réactionnel est soumis à une agitation soutenue pendant quarante-huit heures à température ambiante puis évaporé à sec sous vide. Le résidu est lavé plusieurs fois à l'éther, puis dissout dans
15 2 ml de méthanol acidifié à 10 % d' HBF_4 . Le borotétrafluorure de flavylium (orange) est recristallisé par addition lente d'éther. Le rendement est de 65 %.

- 18 -

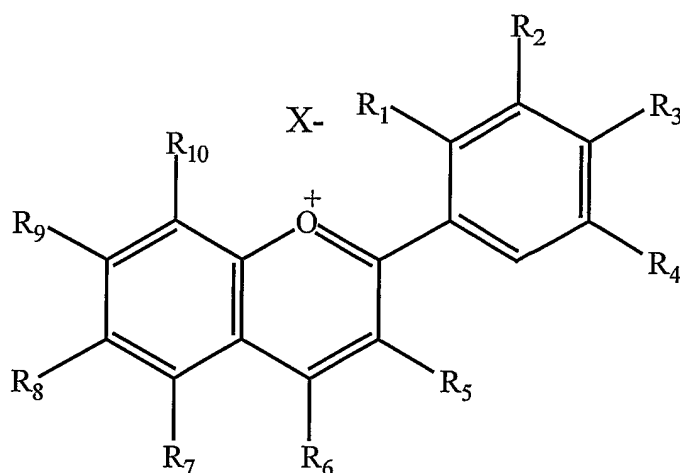
UV: $\lambda(\text{nm})_{(\text{HCl } 0,1 \text{ M})}$: 390 et 436.

¹H RMN: (200 MHz; CD₃OD; 298 K): 8,40 (2 H; dd; 7,5 Hz;
5 1,5 Hz, H2' et H6'); 8,16 (1 H; s; H3); 7,82-7,75 (3 H; m; H3', H4', H5');
7,07 (1 H; d; 2,0 Hz; H6); 6,74 (1 H; d; 2,0 Hz; H8).

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de
réalisation décrits. Des modifications restent possibles, notamment du point
10 de vue de la constitution des divers éléments ou par substitution
d'équivalents techniques, sans sortir pour autant du domaine de protection
de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Utilisation de composés de formule générale (I)



5

(I)

dans laquelle, les substituants R_1 à R_{10} désignent, indépendamment les uns des autres :

10

- un atome d'hydrogène ;

- un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe acyloxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non ;

15

- un groupe nitro, un groupe nitrile, un halogène, un radical comportant au moins un atome de silicium, un atome de soufre ou un atome de phosphore ;

20

- un groupe -O-glycosyl, un groupe -O-glycosyl substitué par au moins un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe acyloxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non ;

- un groupe alcényle en C_2 à C_{30} , linéaire ou ramifié, acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome,

- 20 -

notamment du type oxygène, soufre, azote, et/ou éventuellement substitué par au moins un groupement différent d'un atome d'hydrogène ;

5 - un groupe aryle, un groupe aralkyle, un groupe alkylaryle en C_6 à C_{30} , éventuellement substitués par au moins un groupement différent d'un atome d'hydrogène ;

- un groupe NY_1Y_2 ou $N=CY_1Y_2$, dans lesquels Y_1 et Y_2 désignent, indépendamment l'un de l'autre :

- un atome d'hydrogène ;

10 - un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée, saturée ou insaturée ;

- un groupe alcényle en C_2 à C_{30} , linéaire ou ramifié, acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome, notamment du type oxygène, soufre, azote, et/ou éventuellement substitué par au moins un groupement différent d'un atome d'hydrogène ;

15 - un groupe aryle, un groupe aralkyle, un groupe alkylaryle en C_6 à C_{30} , éventuellement substitués par au moins un groupement différent d'un atome d'hydrogène,

dans laquelle formule (I), Y_1 et Y_2 peuvent encore former, ensemble, un cycle comportant de 4 à 8 atomes, de préférence de 5 à 7
20 atomes de carbone et/ou d'azote et/ou d'oxygène et/ou de soufre, un tel cycle pouvant être substitué ou non, aromatique ou non,

dans laquelle formule (I), X^- représente :

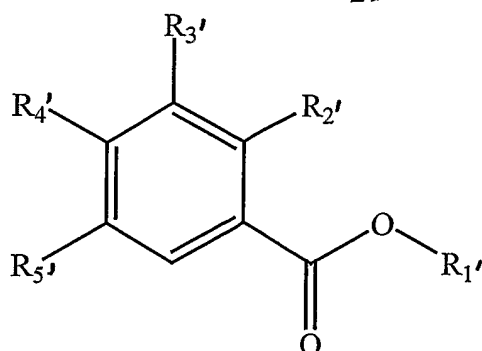
25 - un anion dérivé d'un acide organique, en particulier un anion acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, sulfate, phosphate,

- un anion dérivé d'un acide minéral, en particulier un anion bromure, chlorure, borotétrafluorure ou perchlorure,

- un anion dérivé d'un groupement sulfate ou sulfonate,

30 pour l'obtention de substrats solides tels que des fibres naturelles ou synthétiques, en particulier des fibres cellulosiques, sur lesquels substrats lesdits composés sont fixés, notamment par imprégnation, le ou les composés de formule (I) étant mis en œuvre avec au moins un agent de fixation photostabilisant supplémentaire de formule (II) :

- 21 -



(II)

5

dans laquelle le substituant R_1' désigne :

- un atome d'hydrogène ;
- un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée, saturée ou non ;
- 10 - un groupe glycosyl, un groupe glycosyl substitué par au moins un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe acyloxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non ;

les substituants R_2' , R_3' , R_4' , R_5' désignant, indépendamment les
15 uns des autres :

- un atome d'hydrogène ;
- un groupe hydroxy, un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe acyloxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non ;
- 20 - un groupe nitro, un groupe nitrile, un halogène, un radical comportant au moins un atome de silicium, un atome de soufre ou un atome de phosphore ;

- un groupe -O-glycosyl, un groupe -O-glycosyl substitué par au moins un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe acyloxy en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} à chaîne droite ou ramifiée saturée ou non ;
- 25 - un groupe alcényle en C_2 à C_{30} , linéaire ou ramifié, acyclique ou cyclique, éventuellement interrompu par au moins un hétéroatome,

30

- 22 -

notamment du type oxygène, soufre, azote, et/ou éventuellement substitué par au moins un groupement différent d'un atome d'hydrogène ;

- un groupe aryle, un groupe aralkyle, un groupe alkylaryle en C_6 à C_{30} , éventuellement substitués par au moins un groupement différent d'un atome d'hydrogène.

2. Utilisation de composés selon la revendication 1, les composés répondant à la formule (I) présentant dans ladite formule (I) au moins deux substituants voisins R_X et R_{X+1} (où x est un entier compris entre 1 et 9, bornes incluses) parmi les substituants R_1 à R_{10} forment ensemble un cycle comportant de 4 à 8 atomes, de préférence de 5 à 7 atomes, de carbone et/ou d'azote et/ou d'oxygène et/ou de soufre, un tel cycle pouvant être substitué ou non, aromatique ou non, les autres substituants parmi R_1 à R_{10} non conformés en cycle(s) étant comme définis à la revendication 1.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'agent de fixation supplémentaire de formule (II) est préférentiellement l'acide benzoïque ou un méthylbenzoate, plus préférentiellement l'acide 4-hydroxybenzoïque ou l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque, et encore plus préférentiellement l'acide gallique.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 pour la coloration ou la teinture de substrats solides, en particulier pour la coloration ou la teinture de fibres.

5. Utilisation selon la revendication 4 pour la coloration ou la teinture de fibres naturelles, telles que notamment des fibres de coton, de lin ou de cellulose.

6. Utilisation selon la revendication 4 pour la coloration ou teinture de fibres synthétiques, notamment des fibres polymériques telles que des fibres polyesters.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que l'opération de coloration ou de teinture se fait par thermosolage, par la technique dite "pad-stream" ou par foulardage.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le ou les composés de formule (I) additionnés de composés de formule (II) sont mis en solution dans un milieu aqueux.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le ou les composés de formule (I) additionnés de composés de formule (II) sont mis en solution dans un milieu aqueux

- 23 -

contenant en outre un solvant organique acceptable sur le plan cosmétique et/ou pharmacologique.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la teneur totale en composés (I) mis en œuvre est comprise, en poids, entre 0,01 % et 20 %, de préférence entre 0,05 % et 10 % par rapport au poids total de la préparation les contenant.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la teneur totale en composés (II) mis en œuvre est comprise, en poids, entre 0,1 et 50 fois, de préférence entre 0,5 et 10 fois le poids total des composés de formule (I) mis en œuvre.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la fixation, sur des substrats solides, d'entités fonctionnelles actives de formule (I) présentant au moins une propriété physique et/ou chimique et/ou biologique, notamment thérapeutique particulière(s) avec maintien de la ou des activités desdites entités après fixation sur ledit substrat solide.

13. Composition de fixation d'entités fonctionnelles actives, telles que des molécules ou principes actifs, sur des substrats solides, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un composé de formule (I) avec au moins un agent de fixation photostabilisant supplémentaire de formule (II) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 pour la fixation, sur lesdits substrats solides, desdites entités fonctionnelles actives de formule (I) présentant au moins une propriété physique et/ou chimique et/ou biologique, notamment thérapeutique particulière(s) avec maintien de la ou des activités desdites entités après leur fixation sur ledit substrat solide.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une substance colorante de formule générale (I) en présence d'au moins un agent de fixation supplémentaire de formule (II).

15. Composition selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que la teneur totale en composés (I) mis en œuvre dans ladite composition est comprise, en poids, entre 0,01 % et 20 %, de préférence entre 0,05 % et 10 % par rapport au poids total de la composition les contenant.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée en ce que la teneur totale en composés (II) mis en œuvre dans ladite composition est comprise, en poids, entre 0,1 et 50 fois, de

- 24 -

préférence entre 0,5 et 10 fois le poids total des composés de formule (I) mis en œuvre dans ladite composition.

5 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, au moins un métal sous la forme d'un sel métallique, choisi dans le groupe constitué par l'aluminium, le fer, le cuivre, le magnésium et le ruthénium.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisée en ce qu'elle présente, en solution, un pH compris entre 2 et 11, de préférence compris entre 5 et 10.

10 19. Substrat solide, en particulier matière textile, coloré ou teint par l'application d'une composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 18.

15 20. Substrat solide physiquement, chimiquement ou biologiquement actif obtenu par l'application par trempage, enduction, imprégnation, vaporisation ou un procédé analogue, d'une composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 18.