



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2005/05/13
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2005/12/08
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2013/01/15
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2006/11/14
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2005/001216
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2005/115613
(30) Priorité/Priority: 2004/05/14 (FR0405305)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01J 31/00* (2006.01),
B01J 37/00 (2006.01), *D06P 1/00* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
DOUBLET, LUC, FR;
THOMAS, DANIEL, FR;
BEDEL-CLOUTOUR, CATHERINE, FR;
PULVIN-HOUDE, SYLVIANE, FR;
BEDOUET, LAURENT, FR

(73) Propriétaire/Owner:
DOUBLET SA, FR

(74) Agent: BERESKIN & PARR LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : MOYENS POUR LA COLORATION DE SUPPORTS
(54) Title: SUPPORT-COLOURING MEANS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention a pour objet des systèmes catalytiques pour la génération de couleurs sur un support, caractérisés en ce qu'ils comprennent un ou plusieurs catalyseurs d'oxydation inactivés. Application pour la coloration de supports organiques ou inorganiques.

(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
8 décembre 2005 (08.12.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/115613 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : B01J 31/00, 37/00, D06P 1/00
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2005/001216
- (22) Date de dépôt international : 13 mai 2005 (13.05.2005)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0405305 14 mai 2004 (14.05.2004) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : DOUBLET SA [FR/FR]; 67, rue de Lille, F-59113 Avelin (FR).
- (71) Déposant et
- (72) Inventeur : DOUBLET, Luc [FR/FR]; 80, rue de Burgault, F-59113 Seclin (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : THOMAS, Daniel [FR/FR]; 33, allée de l'étang, F-60150 Villers/Coudun (FR). BEDEL-CLOUTOUR, Catherine [FR/FR]; 5, rue Jean Corbon, F-60410 Verberie (FR). PULVIN-HOUDE, Sylviane [FR/FR]; 22, rue Arona, F-60200 Compiègne (FR). BEDOUET, Laurent [FR/FR]; 14, impasse de la Culturie, F-72000 Le Mans (FR).
- (74) Mandataires : PEAUCELLE, Chantal etc.; Cabinet Armengaud Aine, 3, avenue Bugeaud, F-75116 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, 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 :**
- avec rapport de recherche internationale
 - avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues
- 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: SUPPORT-COLOURING MEANS

(54) Titre : MOYENS POUR LA COLORATION DE SUPPORTS

(57) Abstract: The invention relates to catalytic systems which are used to generate colours on a support. The inventive means are characterised in that they comprise one or more deactivated oxidation catalysts. The invention can be used to colour organic or inorganic supports.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet des systèmes catalytiques pour la génération de couleurs sur un support, caractérisés en ce qu'ils comprennent un ou plusieurs catalyseurs d'oxydation inactivés. Application pour la coloration de supports organiques ou inorganiques.



WO 2005/115613 A1

Moyens pour la coloration de supports

La présente invention a pour objet des moyens, produits et procédé, pour la coloration de supports, matériaux inorganiques ou organiques, notamment matières
5 vivantes comme la peau.

Il est connu d'imprimer des supports, tels que papiers et tissus, à l'aide d'encre. Ce type de technique est utilisé à l'heure actuelle par la Demanderesse pour effectuer la coloration de supports à partir des trois couleurs primaires (jaune, cyan et magenta) fournies par des encres, le noir étant obtenu en utilisant une encre noire, le blanc
10 étant donné par le support lui-même. Le support à colorer est déroulé par exemple en feuille à travers une imprimante qui distribue, point par point, des gouttes d'encre de quelques nanolitres selon un dessin préfiguré, avantageusement par ordinateur. Le bras distribuant les encres doit passer cependant plusieurs fois au même endroit pour obtenir l'intensité souhaitée, ce qui consomme du temps.

15 De plus, certaines encres chimiques sont considérées comme polluantes pour l'environnement.

Des techniques basées sur l'utilisation d'enzymes ont été également rapportées. Ainsi, le brevet EP 1 342 831 décrit un procédé de coloration de tissus par voie enzymatique, comprenant le trempage du tissu dans une solution aqueuse
20 comprenant un ou plusieurs composés aromatiques ou hétéroaromatiques, suivi du trempage du matériel trempé dans une solution aqueuse avec une source de peroxyde d'hydrogène et une enzyme présentant une activité peroxydase, ou avec une enzyme présentant une activité oxydase sur, ledit ou lesdits composés aromatiques ou hétéroaromatiques.

25 Dans ce procédé, il n'existe aucun contrôle des éléments fixés au cours des différents trempages des échantillons, et tout particulièrement du catalyseur d'oxydation. Ce dernier n'est lié que par absorption et peut donc être éliminé au cours des lavages. De plus, les couleurs obtenues ne sont pas les couleurs primaires.

30 Les inventeurs ont constaté que ces problèmes pouvaient être surmontés en remplaçant ces encres et ces enzymes par des systèmes catalytiques photoactivables et capables de générer les trois couleurs primaires dont l'association peut conduire à des composés colorés.

L'invention a donc pour but de fournir de tels systèmes, ainsi qu'un procédé de génération de couleur sur un support reposant sur leur utilisation, dans lequel les couleurs ne sont révélées sur ledit support qu'au moment souhaité et à l'endroit souhaité.

- 5 Un autre but de la présente invention porte sur un procédé de coloration d'un support dans lequel ledit support puisse être réutilisé plusieurs fois afin de générer d'autres couleurs que celles initialement générées.

Le terme "support", tel qu'utilisé dans la description et les revendications, désigne des matériaux inorganiques ou organiques, notamment des matières vivantes
10 comme la peau.

Les systèmes catalytiques utilisés selon l'invention pour la génération de couleurs sur un support sont caractérisés en ce qu'ils comprennent un ou plusieurs catalyseurs d'oxydation inactivés.

On citera en particulier des oxydases, telles que les peroxydases, les laccases, et les
15 hydrolases, comme les phosphatases alcalines ou les phosphatases acides.

La peroxydase (EC 1.11.1.7.) se présente comme une enzyme particulièrement intéressante compte tenu de sa très faible spécificité vis-à-vis de substrats.

La laccase (EC 1.10.3.2) peut également être utilisée. Comme la peroxydase, elle catalyse des couplages oxydatifs en utilisant les mêmes substrats.

20 La phosphatase alcaline (EC 3.1.3.1) et la phosphatase acide (EC 3.1.3.2) sont parfaitement caractérisées, mais leurs substrats sont plus limités et plus chers que ceux de la peroxydase, l'hémoglobine ou la laccase.

L'hémoglobine, et notamment l'hémoglobine bovine, est capable d'oxyder des substrats de la peroxydase : la réticulation de l'hémoglobine, visant à créer un
25 phénomène d'amplification, permet de se rapprocher des performances de la peroxydase.

De manière avantageuse, les substrats de ces catalyseurs sont nombreux et sont disponibles à des prix peu élevés. Leur oxydation produit de nombreux composés colorés insolubles dans l'eau (Conyers et Kidwell (1991), *Anal. Biochem.*, **192**, 207-
30 211).

D'autres catalyseurs d'oxydation comprennent les hémoglobines.

L'inactivation de ces catalyseurs est obtenue de manière satisfaisante par fixation de groupes photolabiles, de préférence dans leur site actif.

Des groupes appropriés correspondent à des substituants "nitrophényle", et comprennent, par exemple, un groupement -O-nitrobenzyle ou nitrophényle.

On citera par exemple le 4,5-diméthoxy-o-nitrobenzyle, l'o-nitrobenzyle-éthyle ou encore l'o-nitrobenzyle.

5 Conformément à l'invention, les catalyseurs d'oxydation sont associés à des substrats chromogènes utilisés en combinaison avec des composés aromatiques.

Par « substrat chromogène », on entend des composés fonctionnant de manière réversible avec les catalyseurs et capables de conduire à un composé coloré après oxydation par le catalyseur et condensation avec les composés aromatiques.

10 De manière générale, les systèmes catalytiques de l'invention sont des systèmes capables d'être photoréactivés et de retrouver une activité d'oxydation suffisante pour générer des couleurs.

Pour obtenir les 3 couleurs primaires (cyan, magenta et jaune), les substrats décrits par exemple par Conyers et Kidwell, (1991, précédemment cités) sont
15 particulièrement appropriés car ils donnent rapidement des produits bleu et rouge insolubles, précipitant *in situ*.

On citera notamment l'hydrazone de la 3-méthyl-2-benzothiazolinone (MBTH) et des dérivés de la phénylènediamine, comme la diméthyl phénylènediamine et la diéthyl phénylènediamine.

20 Comme composés aromatiques utilisables pour réagir avec les substrats chromogènes oxydés et conduire à un précipité coloré, on citera les chloronaphtols, les naphthalènediols, les aminophénols, les catéchols, les chlorophénols, le phénol, le gaïacol ou tout autre molécule appartenant soit à la famille des composés aromatiques mono-, di-, ou poly-cycliques, soit à la famille des dérivés
25 hétéroaromatiques.

L'invention vise également un procédé de génération de couleurs sur un support, caractérisé en ce qu'il comprend, la réactivation sous l'effet d'un stimulus lumineux d'un ou plusieurs catalyseurs d'oxydation inactivés, tels que définis ci-dessus, imprégnant ledit support.

30 Les catalyseurs d'oxydation sont donc temporairement inactivés pour permettre la mise en œuvre de l'invention. Leur réactivation va permettre la génération de couleurs à l'endroit voulu, au moment souhaité.

De préférence, ce procédé comprend :

a) une étape d'inhibition photoréversible d'un ou plusieurs catalyseurs d'oxydation imprégnant un support,

b) une étape d'immobilisation du ou des catalyseurs d'oxydation temporairement inactivé(s) tels qu'obtenus à l'issue de l'étape a) sur un support à colorer, ladite
5 étape d'immobilisation étant notamment effectuée par trempage du support à colorer dans une solution comprenant le ou les catalyseurs d'oxydation inactivés,

c) une étape de stimulation lumineuse du support imprégné tel qu'obtenu à l'issue de l'étape b) permettant de réactiver le ou les catalyseurs d'oxydation temporairement inactivés,

10 d) une étape d'imprégnation du support sur lequel ont été immobilisés le ou les catalyseurs d'oxydation à l'issue de l'étape c), avec une solution comprenant un ou plusieurs substrats chromogène(s) et un ou plusieurs oxydants, permettant ainsi de développer les couleurs sur le support, à l'endroit activé par la stimulation lumineuse.

L'étape a) est avantageusement réalisée en faisant réagir les catalyseurs d'oxydation
15 mis en œuvre avec des composés renfermant des groupements photolabiles comme défini plus haut. Des composés renfermant des groupements -O-nitrobenzyle sont à cet égard particulièrement avantageux. Ces composés peuvent se fixer en effet spontanément, par covalence, sur les acides aminés, en particulier du site actif, par exemple les motifs lysine, asparagine, glutamine ou encore cystéine. Pour la fixation
20 sur des lysines, on utilisera ainsi avec avantage un composé tel que le 3,4-diméthoxy-O-nitrobenzyl-chloroformate. La réaction peut être effectuée en milieu aqueux. Pour la réaction avec des motifs comportant une fonction carboxylique, par exemple aspartique ou glutamique, on prépare un dérivé diazoéthane à partir d'un dérivé hydrazonoéthane.

25 L'étape b) comprend l'imprégnation d'un support avec une le catalyseur en solution dans des conditions permettant d'obtenir l'intensité souhaitée pour une couleur.

Le support est par exemple un tissu formé de fibres naturelles, notamment en coton, et/ou de fibres synthétiques, ou en un matériau polymère, tel qu'un polyester. Il peut s'agir également de papier.

30 La solution de catalyseur est avantageusement une solution aqueuse et renferme des quantités de catalyseur de l'ordre de 5 à 50 µg/mL pour HRP et de 50 à 200 µg/mL pour Hb avec une gamme de pH de 4 à 6 environ.

Avant l'étape b) d'immobilisation, on procède avantageusement à une étape préalable d'imprégnation du support à colorer avec une solution comprenant un ou

plusieurs additifs capables de lier le ou les catalyseurs d'oxydation avec le support à colorer.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, lorsque le support à colorer est un tissu synthétique, on procède à une étape d'imprégnation préalable par de l'alginate, notamment de l'alginate de calcium : la présence de ce polysaccharide acide rend possible l'immobilisation d'une quantité importante de catalyseur d'oxydation sur le tissu par liaison covalente après activation des fonctions carboxyliques en fonctions esters NHS par le couple carbodiimide hydrosoluble [EDCI : N-Ethyl-N'-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide, N-Cyclohexyl-N'-(2morpholinoéthyl) carbodiimide métho-p-toluènesulfonate / hydroxysuccinimide (NHS)].

Dans l'étape d'imprégnation préalable, l'alginate présent à la surface du tissu (1 cm²) est activé dans l'eau pendant 5 à 30 min. par le couple EDC/NHS (200 µg/200) dans un volume variant de 2 à 4 mL environ.

Le tissu activé est plongé dans une solution de catalyseur d'oxydation aux concentrations précisées préalablement, maintenue entre un pH de 6 à 7. La durée de couplage varie de 30 à 90 min environ.

Selon une autre disposition préférée de l'invention, à l'issue de l'étape préalable d'activation et d'imprégnation du support à colorer avec une solution comprenant un ou plusieurs additifs, on procède à une étape de séchage. Le séchage est avantageusement réalisé à froid pour ne pas endommager les catalyseurs.

La stimulation lumineuse nécessaire à la réactivation a lieu à 366 nm pendant 5 à 30 min.

Pour l'étape d), on imprègne le support avec une solution renfermant un ou plusieurs substrats chromogènes, qui sont des substrats pour le catalyseur, un ou plusieurs composés aromatiques et un ou plusieurs agents oxydants.

Les concentrations en substrats varient de 1 à 4 mM et les concentrations en oxydants sont fixées à 1 mM ; les concentrations de chacun des membres du couple de substrats varient de 1 à 4 mM environ. Ce mélange est réalisé dans un milieu tamponné de 4,5 à 6 environ, à une température de 20 à 25°C environ, jusqu'au développement de la ou des colorations.

La condensation des substrats oxydés avec les composés aromatiques conduit à la formation de composés colorés qui précipitent *in situ* à l'emplacement même de la transformation des précurseurs (substrats chromogènes).

Pour que le support à colorier reste incolore en présence des substrats chromogènes, il est nécessaire d'obtenir une inhibition totale de l'activité du catalyseur d'oxydation.

- 5 Par inhibition totale, on entend une inhibition variant d'environ 80% à environ 100%, et de préférence d'environ 90% à environ 98%.

La réactivation, même partielle, du catalyseur d'oxydation par photolyse suffit pour déclencher le procédé de génération de couleurs.

- 10 On entend par réactivation partielle une réactivation variant d'environ 10% à environ 30%, et de préférence d'environ 20% à environ 25%. Ainsi, une récupération après irradiation de l'activité du catalyseur de l'ordre d'environ 25% suffit pour déclencher le procédé de génération de couleurs.

- 15 Sous l'effet d'un stimulus lumineux les groupements photolabiles s'éliminent par photolyse en laissant la cible initiale (catalyseur d'oxydation) chimiquement intacte et biologiquement active. Le catalyseur d'oxydation obtenu est partiellement réactivé.

Il se produit ensuite une réaction chimique telle faisant intervenir le substrat aromatique, le catalyseur d'oxydation totalement ou partiellement réactivé, un oxydant et le composé aromatique, ce qui conduit à l'obtention d'un produit coloré.

- 20 Le procédé de l'invention présente plusieurs avantages, notamment par rapport à un procédé de coloration classique utilisant des encres. En effet, selon le procédé de l'invention il est possible d'obtenir une coloration plus rapide des supports qu'avec l'impression point par point, une meilleure résolution, la taille du pixel correspondant à la dimension du catalyseur d'oxydation immobilisé, et les problèmes liés au colmatage des têtes distributrices d'encres.

- 25 L'invention vise également un procédé dans lequel ledit système est un film photoenzymatique souple et transparent pour localiser les "foyers" d'émission *in vivo* de photons gammas en médecine nucléaire. Le développement d'une tâche de couleur sur le film appliqué sur la peau permet par exemple de localiser un point de
30 croissance cellulaire pathologique (par exemple "ganglions sentinelles pour le cancer du sein) avant un acte chirurgical. Ce procédé permet avantageusement de se dégager des contraintes imposées par l'utilisation des caméras à scintigraphie gamma et de réduire considérablement l'implication des spécialistes de médecine nucléaire dans les interventions de routine.

L'invention vise également un procédé tel que défini ci-dessus dans lequel le support est constitué de macromolécules, par exemple de la cellophane, et porte un système photoenzymatique tel que décrit plus haut. La face du film au contact de la peau est striée pour jouer un rôle de collimateur vis-à-vis des photons gamma.

5 Selon encore un autre aspect de l'invention de grand intérêt l'invention vise l'application du procédé de génération de couleurs sur la peau en cosmétique.

D'autres aspects et avantages de la présente invention apparaîtront dans les exemples qui suivent qui illustrent la génération de couleurs sur un support en coton ou en polyester.

10 EXEMPLE 1 : Utilisation de l'hémoglobine

1) Inhibition photoréversible de l'hémoglobine

L'hémoglobine bovine en solution aqueuse (32 μ M) est traitée par différentes concentrations de 1-(2-nitrophényl)éthyl-diazoéthane (NPE-diazo) en solution dans du DMSO, à 20°C pendant 1 h, à l'obscurité. La concentration finale en
15 DMSO ne doit pas excéder 5%. Les concentrations de NPE-diazo varient de 50 à 100 équivalents par rapport à l'hémoglobine. La réaction de couplage est arrêtée par addition d'une solution de tampon acétate 100 mM à pH 4,4 (1 équivalent par rapport au NPE-diazo). Les temps de contacts varient de 10 à 30 min. Le ménage réactionnel est ensuite dialysé contre de l'eau, entre 4 et 20°C, entre 1 et 16
20 heures contre 1000 volumes d'eau. Le conjugué est stocké à 20°C.

Le pourcentage d'inhibition de l'oxydation de l'ABTS [sel de diammonium de l'acide 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazolinone-6-sulfonique), 1mM] est déterminé avant dialyse sur les plaques de microtitration de 96 puits (Costar, Corning Incorporated) dans du tampon acétate de sodium, 50 mM, pH 5 en présence de 1
25 mM de peroxyde d'hydrogène. Le nombre de molécules fixées par molécule d'hémoglobine est déterminé par spectrométrie de masse (électrospray). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Conjugés hémoglobine	NPE- Nombres de fixés/molécule Hb	NPE	Activité résiduelle (%)
Hémoglobine native	0		100
Hb-50*	de 0 à 5		12,6
Hb-75*	de 1 à 6		5,4
Hb-100*	de 1 à 6		2,5

* 50, 75 et 100 correspondant au nombre d'équivalents NPE introduits dans le milieu réactionnel.

Le traitement de l'hémoglobine par NPE-diazo, aboutit à une forte inhibition de l'activité d'oxydation (supérieure à 90%)

2) Photoréactivation du catalyseur d'oxydation

Le catalyseur d'oxydation est réactivé par irradiation des solutions des différents conjugués (1 mg/mL) dans du tampon acétate de sodium (25 mM, pH 4,4). La photolyse a lieu à 366 nm (lampe UV de 100 W, 7 mW/cm² à une distance de 30 cm); les temps d'irradiation varient de 5 à 30 min. Cette étape est avantageusement réalisée en présence de 5mM de 2-éthanolamine afin de piéger les éventuelles réactions croisées entre produits de photolyse et hémoglobine.

Après 30 minutes d'irradiation, la déprotection de l'hémoglobine est totale.

La restauration de l'activité enzymatique est déterminée dans des plaques de microtitration comme précédemment décrit, en présence d'ABTS (1 mM) et d'H₂O₂ (1mM).

Après 30 min.; d'irradiation, 57% de l'activité est récupérée pour Hb-50, 28% pour Hb-75 et 16% pour Hb -100. Ces pourcentages d'activité sont suffisants pour déclencher par la suite le procédé de génération de la coloration.

3) Accrochage des enzymes sur le support à colorer

Le catalyseur d'oxydation, hémoglobine bovine, se fixe de façon covalente sur les tissus en polyester pré -imprégnés avec l'alginate de calcium.

Les fonctions carboxyliques du polysaccharide sont activées dans l'eau, en présence du couple EDC/NHS, pendant un intervalle de temps variant de 10 à 30

min. Pour le 1 cm² de tissu, les quantités d'activateurs carbodiimide/N-hydroxysuccinimide sont de 200 µg chacune dans des volumes variant de 2 à 4 mL. Le tissu ainsi activé est plongé dans une solution de catalyseur d'oxydation à une concentration de 50 à 200 µg/mL à pH 6. Le temps d'incubation varie de 45 à 90 min.

Dans ces conditions, le tissu est ainsi prêt à être irradié pour réactiver le catalyseur d'oxydation, puis imprégné avec la solution contenant le ou les couples de substrats homogènes.

4) Imprégnation par les couples de substrats chromogènes et l'oxydant

10 a) Utilisation du couple DMPDA/4-chloronaphthol

Le tissu précédemment réactivé est plongé dans une solution tamponnée entre pH 4,5 et 6, comprenant la diméthyl-phénylènediamine (solution mère préparée dans l'eau, 110 mM), le 4-chloronaphthol (solution mère préparée dans de l'éthanol, 110 mM). Leurs concentrations finales varient de 1 à 4 mM. L'oxydant, le peroxyde d'hydrogène, est additionné ; sa concentration est avantageusement fixée à 1 mM. La réaction est conduite entre 20 et 25°C, jusqu'au développement de la couleur bleue.

b) Utilisation du couple MBTH/4-chloronaphthol

Comme précédemment décrit dans a), le tissu réactivé est plongé dans une solution tamponnée entre pH 4,5 et 6, comprenant la 3-méthyl-benzothiazoline (MBTH, solution mère préparée dans l'eau, 110 mM), le 4-chloronaphthol et l'oxydant. Les concentrations des différentes espèces ainsi que les conditions opératoires sont les mêmes que pour a). Dans ce cas, la couleur rouge est générée.

25 c) Utilisation du couple MBTH/1,3-naphthalènediol

Comme précédemment décrit dans a), le tissu réactivé est plongé dans une solution tamponnée entre pH 4,5 et 6, comprenant la 3-méthyl-benzothiazoline (MBTH), le 1,3-naphthalènediol (solution mère préparée dans de l'éthanol, 110 mM) et l'oxydant. Les concentrations des différentes espèces ainsi que les conditions opératoires sont les mêmes que pour a). Dans ce cas, la couleur jaune est développée.

REVENDEICATIONS

1. Systèmes catalytiques pour la génération de couleurs sur un support, caractérisés en ce qu'ils comprennent un ou plusieurs catalyseurs d'oxydation inactivés constitués par des hémoglobines inactivées par des groupes photolabiles constitués par un groupement - o-nitrophényle.
2. Systèmes catalytiques selon la revendication 1, caractérisés en ce que les catalyseurs d'oxydation sont associés à des couples de substrats chromogènes.
3. Systèmes catalytiques selon la revendication 2, caractérisés en ce que le substrat est choisi parmi l'hydrazone de la 3-méthyl-2-benzothiazolinone et des dérivés de la phénylènediamine.
4. Systèmes catalytiques selon la revendication 2, caractérisés en ce que le substrat est choisi parmi la diméthyl phénylènediamine et la diéthyl phénylènediamine.
5. Systèmes catalytiques selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisés en ce que des composés aromatiques sont utilisés pour réagir avec les substrats chromogènes oxydés et conduire à un précipité coloré, lesdits composés aromatiques étant des composés aromatiques mono-, di-, ou polycycliques.
6. Systèmes catalytiques selon la revendication 5, caractérisés en ce que les composés aromatiques sont choisis parmi les chloronaphtols, les naphthalènediols, les aminophénols, les catéchols, les chlorophénols, le phénol et le gaïacol.
7. Procédé de génération de couleurs sur un support, caractérisé en ce qu'il comprend la réactivation sous l'effet d'un stimulus lumineux de systèmes catalytiques comprenant un ou plusieurs catalyseurs d'oxydation inactivés, tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 6, imprégnant ledit support.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend :

a) une étape d'inhibition photoréversible d'un ou plusieurs catalyseurs d'oxydation;

b) une étape d'immobilisation du ou des catalyseurs d'oxydation temporairement inactivé(s) tels qu'obtenus à l'issue de l'étape (a) sur un support à colorer, ladite étape d'immobilisation étant effectuée par trempage du support à colorer dans une solution comprenant le ou les catalyseurs d'oxydation inactivés;

c) une étape de stimulation lumineuse du support imprégné tel qu'obtenu à l'issue de l'étape (b) permettant de réactiver le ou les catalyseurs d'oxydation temporairement inactivés; et

d) une étape d'imprégnation du support sur lequel ont été immobilisés le ou les catalyseurs d'oxydation à l'issue de l'étape (c), avec une solution comprenant un ou plusieurs substrats chromogène(s) et un ou plusieurs oxydants, permettant ainsi de développer les couleurs sur le support à l'endroit activé par la stimulation lumineuse.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le support est formé d'un tissu comprenant au moins un type de fibres choisi parmi des fibres naturelles et des fibres synthétiques, ou en ce qu'il est formé par du papier.

10. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le support comprend des fibres naturelles et en ce que le support est en coton.

11. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que le support comprend des fibres synthétiques et en ce que les fibres synthétiques sont en un matériau polymérique.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le matériau polymère est un polyester.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que, avant l'étape (b) d'immobilisation, on procède à une étape préalable d'imprégnation du support à colorer avec une solution comprenant un ou plusieurs additifs capables de lier le ou les catalyseurs d'oxydation avec le support à colorer.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8, 9 et 11 à 13, caractérisé en ce que, lorsque le support à colorer est un tissu synthétique, on procède à une étape d'imprégnation préalable par de l'alginate.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'alginate est de l'alginate de calcium.

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de fixation covalente du catalyseur d'oxydation en procédant à une étape d'activation des fonctions acide carboxylique en esters actives.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'étape d'activation des fonctions acide carboxylique en esters actives est effectuée à l'aide de couples carbodiimide hydrosoluble et N-hydroxysuccinimide.

18. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que, à l'issue de l'étape préalable d'imprégnation du support à colorer avec une solution comprenant un ou plusieurs additifs, on procède à une étape de séchage.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 18, caractérisé en ce que le système catalytique est constitué d'un film photo enzymatique souple et transparent.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 19, caractérisé en ce que le support à colorer est constitué de macromolécules et porte une composition photo enzymatique.