

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 41726 A1** (51) Cl. internationale : **C07D 417/04**

(43) Date de publication :  
**31.07.2019**

---

(21) N° Dépôt :  
**41726**

(22) Date de Dépôt :  
**25.12.2017**

(71) Demandeur(s) :  
**MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE, INNOVATION AND RESEARCH (MAScIR), Rabat Design Center, Rue Mohamed Al Jazouli Madinat Al Irfane, Rabat, 10100 (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**BOUHFID RACHID ; QAISS ABOU EL KACEM ; FARDIOUI MERIAM**

(74) Mandataire :  
**AMMANI ABDELHAQ**

---

(54) Titre : **Textile fluorescent à base de styrylquinoxaline**

(57) Abrégé : La présente invention concerne la synthèse d'une nouvelle gamme de molécules fluorescentes, ainsi que l'exploitation de ces molécules dans le domaine du textile fluorescent. L'invention concerne un textile fluorescent obtenu par la fonctionnalisation d'un textile 100% coton via un nouveau organo-silane à base du 3- (iodopropyl)triethoxysilane et d'un estyryl-quinoxaline.

**Développement du textile fluorescent à base de styrylquinoxaline****Abrégé :**

La présente invention concerne la synthèse d'une nouvelle gamme de molécules  
5 fluorescentes, ainsi que l'exploitation de ces molécules dans le domaine du textile  
fluorescent. L'invention concerne un textile fluorescent obtenu par la fonctionnalisation  
d'un textile 100% coton via un nouveau organo-silane à base du 3-  
(iodopropyl)triéthoxysilane et d'un estyryl-quinoxaline.

## Textile fluorescent à base de styrylquinoxaline

### DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne la synthèse d'une nouvelle gamme de molécules  
5 fluorescentes, ainsi que l'exploitation de ces molécules dans le domaine du textile  
fluorescent.

### ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Les textiles intelligents ou bien fonctionnels sont des textiles qui agissent ou réagissent  
en fonction de l'environnement externe. Le développement des textiles fonctionnel est  
10 pour but de répondre à des besoins industriels. En effet, l'innovation des textiles  
fonctionnels a permis de les introduire presque dans tous les secteurs industriels (agro-  
textiles, géotextiles, sport, sécurité routière ... etc.). A titre d'exemple, le  
développement continu de la circulation automobile et de la sécurité routière entraîne  
une demande croissante de textiles très visibles. Les normes EN471 et EN1150 spécifient  
15 les exigences relatives aux vêtements de protection capables de signaler visuellement la  
présence de l'utilisateur, ces vêtements sont destinés à assurer la visibilité de  
l'utilisateur en situation de danger dans des conditions de lumière ambiantes de jour et  
éclairées par les phares du véhicule dans l'obscurité.

Nombreux travaux scientifiques sont sur le développement des textiles très visible. A  
20 titre d'exemple, Roland Stolarskia a synthétisé deux groupes de molécules fluorescentes  
et les a appliqué sur la surface d'un tissu de polyester en utilisant une machine de  
teinture Rotec (*R. Stolarski, "Fluorescent Naphthalimide Dyes for Polyester Fibres,"*  
*Fibers Text. Eatrn Eur., vol. 17, no. 2, pp. 91-95, 2009*). Tandis que UrsLauk et Hanspeter  
Meyer ont utilisés la méthode d'extrusion pour mélanger les granules du polyester avec  
25 une molécule colorante pour obtenir des nouveaux granules de polyester fluorescent

possédant une très bonne résistance à la lumière (U. Lauk and H. Meyer, "Process for the production of high visibility markers or high visibility clothing," 2006.).

Le procédé chimique « sol-gel » est l'une des techniques utilisées pour le développement du textile fonctionnel par fonctionnalisation de surface. Ce procédé est caractérisé par son pouvoir de fonctionnaliser le textile en conservant la souplesse, le toucher et l'aspect général du textile initial. Le choix de la silice convenable dans la préparation du sol est un facteur majeur qui influence la qualité du produit fini. Une étude comparative, entre l'utilisation de l'Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et l'utilisation du 3-(Chloropropyl)triéthoxysilane (CPTS) comme précurseur pour revêtir des fils en coton, a été réalisé pour mettre en évidence l'apport de la fonction organique sur la morphologie des revêtements. Cette étude a montré que les revêtements à base de TEOS ne sont pas homogènes par rapport à ceux relatifs au CPTS qui a conduit à un revêtement homogène des fils sans altérer leurs propriétés mécaniques ((D. Boyer, "Sol – gel based water repellent coatings for textiles," Cellulose, vol. 22, pp. 1415–1425, 2015.) et (A. Boukhriss, "Elaboration de revêtements hybrides par le procédé sol-gel pour conférer de nouvelles fonctions à des matériaux textiles," 2015.))

L'objectif de ce travail est de développer un textile fluorescent par la fonctionnalisation d'un textile 100% coton via un nouveau organo-silane à base du 3-(iodopropyl)triéthoxysilane et d'un estyryl-quinoxaline.

## 20 DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'objectif de cette invention est la fonctionnalisation du textile à base du coton (100% coton) par une molécule fluorescente via le procédé sol-gel.

### **Synthèse de la molécule fluorescente**

Les dérivés de la quinoxaline ont été synthétisés en plusieurs étapes. Premièrement, la synthèse de la 3-méthylquinoxalin-2-one (1) par la condensation d'ophénylène diamine avec le pyruvate d'éthyle. Deuxièmement, la synthèse du styryl-quinoxalines (2) à partir

de la 3-méthylquinoxalin-2-one et le 1,4-Phthalaldehyde par la méthode de fusion. Ce styryl-quinoxaline a été utilisé dans la préparation de l'organo-silane.

### Synthèse de 3-méthylquinoxalin-2-one

La molécule 3-méthylquinoxalin-2-one est préparée par condensation de l'o-phénylènediamine (15mmol) et le pyruvate d'éthyle (10 ml, 4N) pendant 15 min à température ambiante. Après filtration du milieu réactionnel, le solide est lavé avec de l'eau jusqu'à la neutralité du filtrat.

### Synthèse de styryl-quinoxalin-2-one

Le styryl-quinoxalin-2-one est préparé à partir de 3-méthylquinoxalin-2-one (6.25 mmol) fusionnée avec 12.5 mmol du 1,4-Phthalaldehyde pendant 2 heures à la température d'ébullition de ce dernier. À la fin de la réaction, le solide est laissé refroidir puis il est chauffé à 100°C pendant 10 minutes dans 50 ml d'acétone. Le produit est filtré à chaud puis lavé avec de l'acétone.

Schéma1 : Synthèse du styryl-quinoxalin-2-one

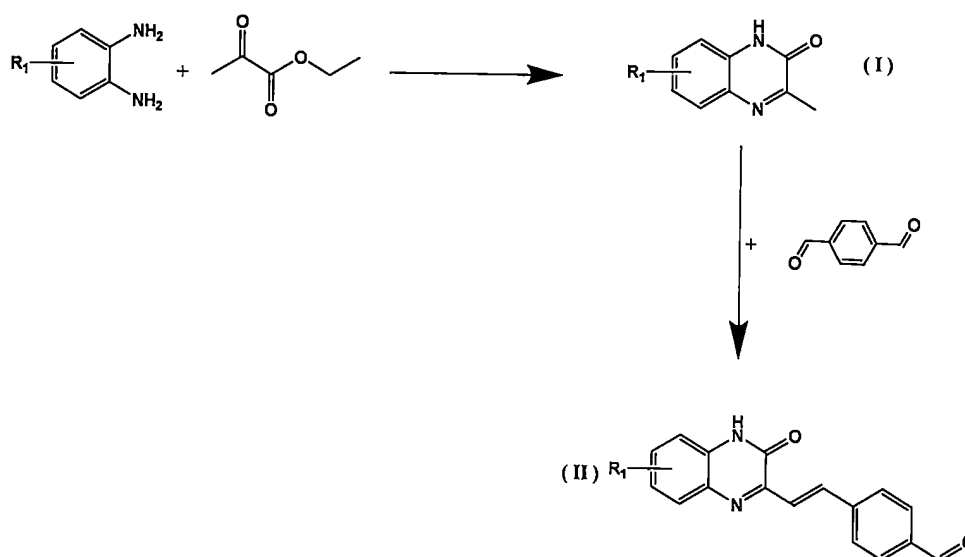


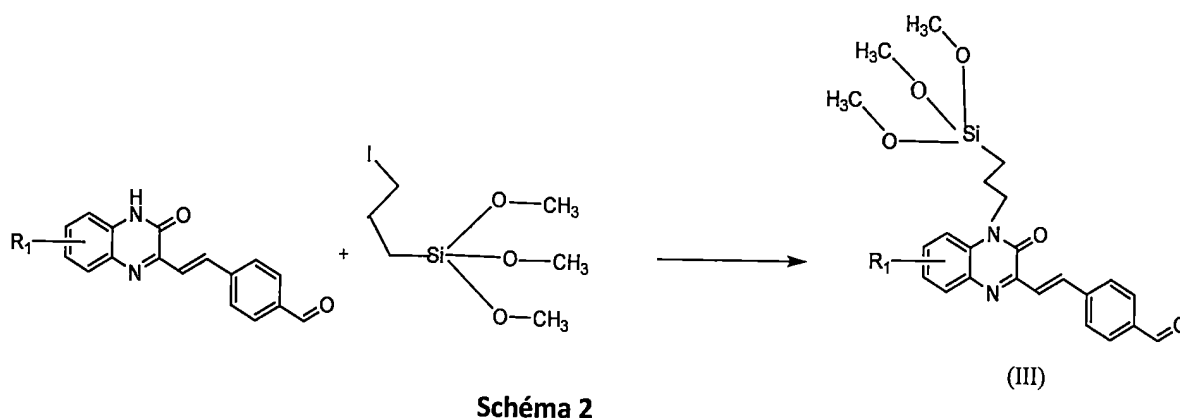
Schéma 1

### Préparation d'organo-silane

L'organo-silane (III) est préparé sous azote par réaction entre la fonction amine du styrylquinoxaline et le 3-(iodopropyl) triméthoxysilane dans le DMF pendant 48h.

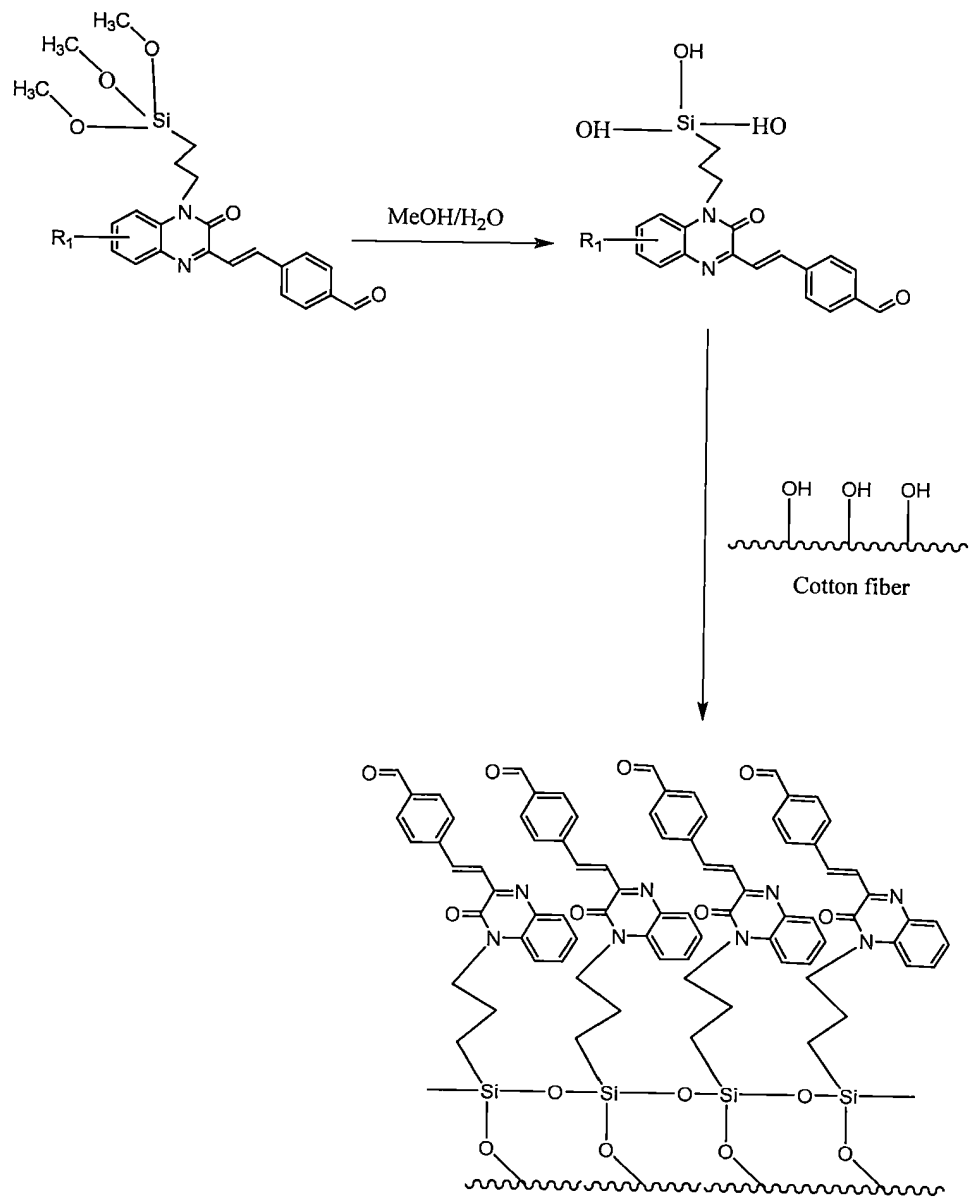
Schéma 2: Synthèse du N-(triméthoxysilane) styryl-quinoxaline-2-one.

5



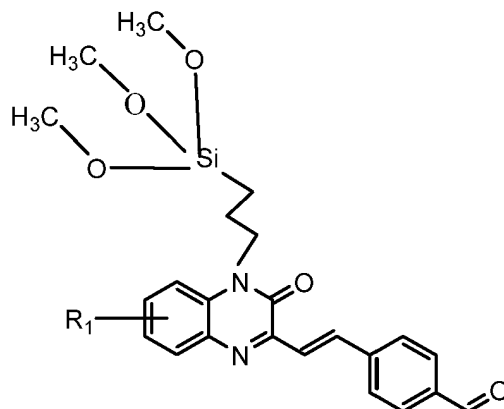
### Fonctionnalisation du textile

- 10 La fonctionnalisation du textile 100% coton ( $C_i$ ) par l'organo-silane (III) a été réalisée par le procédé Sol-Gel (Schéma 3). Ce procédé consiste à créer un réseau oxyde par l'hydrolyse et la condensation de l'organo-silane (III). La réaction d'hydrolyse est une substitution nucléophile des groupements ( $-OCH_3$ ) par les groupements ( $-OH$ ) en utilisant MeOH/H<sub>2</sub>O (9 :1, v : v) à 50 °C pendant une heure. La condensation est une
- 15 réaction de substitution nucléophile qui se produit lors de l'élimination de H<sub>2</sub>O ou de CH<sub>3</sub>OH, cette étape consiste à imprégner le textile dans la solution d'organo-silane hydrolysé, le presser et puis le faire sécher à 100°C pendant 5 min, 80 °C pendant 20 min et à 50 °C pendant une nuit. Le textile modifié ( $C_m$ ) a été lavé par le méthanol en excès (imprégné pendant une nuit) afin d'éliminer les molécules adsorbées physiquement
- 20 non-réagies dans le produit finale ( $C_f$ ) avant d'être sécher une deuxième fois.

**Schéma 3:** Mécanisme de fonctionnalisation du textile coton par l'organo-silane**Schéma 3**

**Revendications :**

1. Un textile fluorescent à base du coton fonctionnalisé par une molécule organo- silane.
2. Un textile fluorescent selon la revendication 1 caractérisé en ce que la molécule organosilane est une molécule styrylquinoxalinetriméthoxysilane.
3. Un textile fluorescent selon les revendications 1 et 2 caractérisé en ce que les molécules styrylquinoxalinetriméthoxysilane sont choisis parmi :



Ou:

R1= {H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>H}

4. Un textile fluorescent selon les revendications 1 et 3 caractérisé en ce que les molécules styrylquinoxalinetriméthoxysilane sont préparé en quatre étapes.
5. Un textile fluorescent selon les revendications 1 et 4 caractérisé en ce que la première étape de préparation de styrylquinoxalinetriméthoxysilane est la préparation du 3-méthylquinoxaline-2-one par la condensation d'ophénylènediamine avec le pyruvate d'éthyle.
6. Un textile fluorescent selon les revendications 1 et 4 caractérisé en ce que la deuxième étape de préparation de styrylquinoxalinetriméthoxysilane est la préparation du styryl-quinoxalin par la réaction defusion entre 3-méthylquinoxalin- 2-one et 1,4-Phthalaldehyde.
7. Un textile fluorescent selon les revendications 1 et 4 caractérisé en ce que la troisième étape de préparation de styrylquinoxalinetriméthoxysilane est une réaction sous azote entre styrylquinoxaline et le 3-(iodopropyl) trimethoxysilane.
8. Un textile fluorescent selon les revendications 1 et 3 caractérisé en ce que la fonctionnalisation du coton par le procédé sol-gel est préparé en 2 étape.
9. Un textile fluorescent selon les revendications 1 et 8 caractérisé en ce que la première étape de fonctionnalisation du coton est une réaction d'hydrolyse de la molécule styrylquinoxalinetrimethoxysilane en utilisant le mélange méthanol/eau (9 :1, v : v).
10. Un textile fluorescent selon les revendications 1 et 8 caractérisé en ce que la deuxième étape de fonctionnalisation du coton est une réaction de condensation qui consiste à imprégner le textile dans la solution d'organo-silane hydrolysé, le presser et puis le faire sécher.



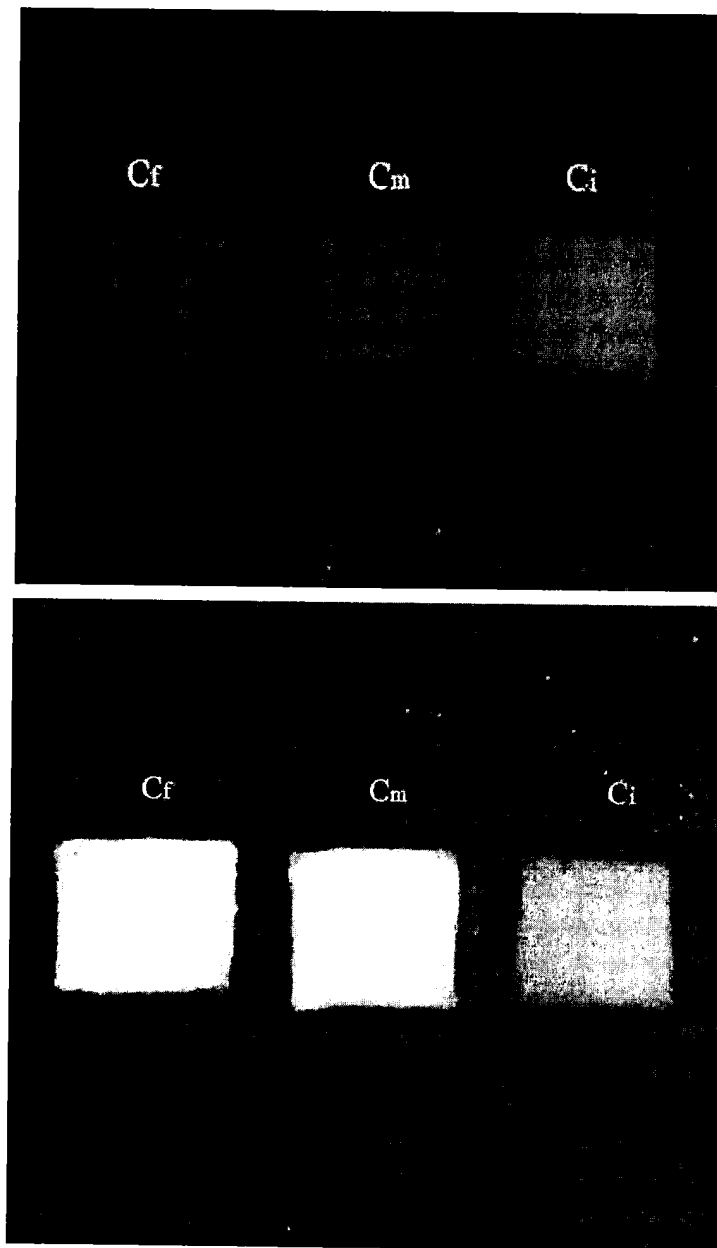
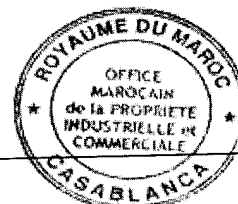


Fig.1



**RAPPORT DE RECHERCHE  
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**  
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la  
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et  
complétée par la loi 23-13)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 41726	Date de dépôt : 25/12/2017 Date d'entrée en phase nationale : 25/12/2017
Déposant : MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE, INNOVATION AND RESEARCH (MAScIR)	
Intitulé de l'invention : Textile fluorescent à base de styrylquinoxaline	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site <a href="http://worldwide.espacenet.com">http://worldwide.espacenet.com</a> , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: S.BENCHEKROUN	Date d'établissement du rapport : 12/12/2018
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



**Partie 1 : Considérations générales**

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description  
5 Pages
- Revendications  
10
- Planches de dessin  
1 Pages

**Partie 2 : Rapport de recherche**

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C07D417/04 ; C07D417/14

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	Synthesis of novel stilbene-alkoxysilane fluorescent brighteners, and their performance on cotton fiber as fluorescent brightening and ultraviolet absorbing agents, Maqbool Hussain, Renzo Shamey, 12/07/2011	1
A	Synthesis and halochromism of new quinoxaline fluorescent dyes, Jae-Yun Jaung, 28/09/2005 Tout le document	2-10

**\*Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément  
 -« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier  
 -« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  
 -« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs  
 -« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité***Cadre 4 : Remarques de clarté*

1- Les revendications 4 et 8 sont formulées comme des revendications de produit dans laquelle le produit est défini par son procédé de fabrication. Cette formulation est admissible si le produit revendiqué ne peut pas être défini autrement que par son procédé d'obtention, ce qui n'est pas le cas ici. Ainsi lesdites revendications ne satisfont pas aux exigences de clarté conformément à l'article 35 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13

*Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications 2-10	Oui
	Revendications 1	Non
Activité inventive (AI)	Revendications 2-10	Oui
	Revendications 1	Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : Synthesis of novel stilbene-alkoxysilane fluorescent brighteners, and their performance on cotton fiber as fluorescent brightening and ultraviolet absorbing agents, Maqbool Hussain, Renzo Shamey, 12/07/2011

D2 : Synthesis and halochromism of new quinoxaline fluorescent dyes, Jae-Yun Jaung, 28/09/2005

**1. Nouveauté (N) :**

Le document D1 décrit la synthèse de nouveaux fluorescents stilbène-alcoxysilanes, et leurs performances sur les fibres de coton en tant qu'agents éclaircissant fluorescents et absorbant des ultraviolets.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 n'est pas nouveau conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Aucun des documents ci-dessus ne divulgue l'ensemble des caractéristiques techniques des revendications 2-10 d'où l'objet desdites revendications est nouveau au sens de l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

**2. Activité inventive (AI) :**

Le document D2 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 2 décrit un composé structurellement proche des composés revendiqués, qui a des propriétés d'absorption et de fluorescence sur les textiles.

La différence entre la revendication 2 et le document D2 par la présence de 3-(iodopropyl) triméthoxysilane.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme la fourniture d'un textile fluorescent par une molécule styrylquinoxalinetriméthoxysilane.

La solution proposée par la présente demande implique une activité inventive pour les raisons suivantes

- Les composés de la présente demande ne peuvent pas être déduits de manière évidente en prenant en compte simplement les composés du document D2.

- Les tests expérimentaux fournis par le déposant prouvent que les composés revendiqués résolvent le problème posé ;

- Aucun des documents de l'art antérieur ne suggère d'introduire de telles modifications structurelles sur les composés de l'art antérieur afin de résoudre le problème posé.

Par conséquent, l'objet de la revendication 2 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 3-10 dépendent de la 2<sup>ème</sup> revendication dont l'objet est considéré inventif pour les raisons énoncées ci-dessus, ainsi elles satisfont également, en tant que telles, aux exigences de l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13 concernant l'activité inventive.

### **3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible