PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5 : **C07H 15/04, B01F 17/00, C11D 1/66 A61K 7/08, C09K 19/06, A23L 1/03 C07H 7/033**

A3

(11) Numéro de publication internationale: **WO 93/02092**

(43) Date de publication internationale: 4 février 1993 (04.02.93)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00701

(22) Date de dépôt international: 17 juillet 1992 (17.07.92)

(30) Données relatives à la priorité:
91/09226 22 juillet 1991 (22.07.91) FR

(71) Déposants *(pour tous les Etats désignés sauf US):* AGRO INDUSTRIE RECHERCHES ET DEVELOPEMENTS (A.R.D.) [FR/FR]; 27-29, rue Chateaubriand, F-75008 Paris (FR). ZSCHIMMER & SCHWARZ GMBH & CO CHEMISCHE FABRIKEN [DE/DE]; Marx-Schwarz-Strasse 4-5, D-5420 Lahnstein (DE).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)* : PETIT, Serge [FR/FR]; 120, rue du Maréchal-Joffre, F-60150 Montmacq (FR). RALAINIRINA, Robert [FR/FR]; 11, rue René-Fonck, F-80080 Amiens (FR). FAVRE, Serge [FR/FR]; 1, rue du Général-Debeney, Résidence Le Plessis, F-60200 Compiègne (FR). DE BAYNAST, Régis [FR/FR]; 35, rue de l'Ermitage, F-78000 Versailles (FR).

(74) Mandataires: BOURGOGNON, J., M. etc. ; Cabinet Flechner, 22, avenue de Friedland, F-75008 Paris (FR).

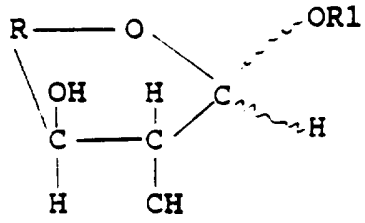
(81) Etats désignés: JP, US.

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

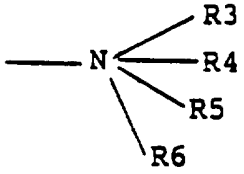
(88) Date de publication du rapport de recherche internationale:
1 avril 1993 (01.04.93)

(54) Title: GALACTURONIC ACID DERIVATIVES, PROCESS FOR THEIR PREPARATION AND APPLICATIONS THEREOF

(54) Titre: DERIVES DE L'ACIDE GALACTURONIQUE, LEURS PROCEDES DE PREPARATION ET LEURS APPLICATIONS



(I)



(II)

(57) Abstract

Galacturonic acid derivatives of formula (I); R1 being a linear or branched alkyl having from 2 to 22 carbon atoms, R being CH-CH(OH)-CO_2R_2 or -CH(OH)-CH-CO_2R_2, of which the carbon carrying the hydroxyl group is attached to the endocyclic oxygen atom. R2 is hydrogen, R1, an alkaline metal atom, an alkaline earth metal, or a quaternary ammonium group of formula (II) in which R3 to R6, independently of each other, are hydrogen, an alkyl having from 1 to 6 carbon atoms, or a hydroxyalkyl having from 1 to 6 carbon atoms. Said derivatives are useful as surface active agents.

(57) Abrégé

Les dérivés de l'acide galacturonique de formule (I), R1 étant alkyle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 22 atomes de carbone, R étant CH-CH(OH)-CO_2R_2 ou CH(OH)-CH-CO_2R_2, dont le carbone portant le groupe hydroxyle est relié à l'atome d'oxygène endocyclique; R2 étant l'hydrogène, R1 un atome de métal alcalin, de métal alcalino-terreux, un groupe ammonium quaternaire de formule (II), dans laquelle chacun de R3 à R6 est indépendamment des autres l'hydrogène, alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone sont des agents tensioactifs.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	**FI**	Finlande	**MN**	Mongolie
AU	Australie	**FR**	France	**MR**	Mauritanie
BB	Barbade	**GA**	Gabon	**MW**	Malawi
BE	Belgique	**GB**	Royaume-Uni	**NL**	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	**GN**	Guinée	**NO**	Norvège
BG	Bulgarie	**GR**	Grèce	**NZ**	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	**HU**	Hongrie	**PL**	Pologne
BR	Brésil	**IE**	Irlande	**PT**	Portugal
CA	Canada	**IT**	Italie	**RO**	Roumanie
CF	République Centrafricaine	**JP**	Japon	**RU**	Fédération de Russie
CG	Congo	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**SD**	Soudan
CH	Suisse			**SE**	Suède
CI	Côte d'Ivoire	**KR**	République de Corée	**SK**	République slovaque
CM	Cameroun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Sénégal
CS	Tchécoslovaquie	**LK**	Sri Lanka	**SU**	Union soviétique
CZ	République tchèque	**LU**	Luxembourg	**TD**	Tchad
DE	Allemagne	**MC**	Monaco	**TG**	Togo
DK	Danemark	**MG**	Madagascar	**UA**	Ukraine
ES	Espagne	**ML**	Mali	**US**	Etats-Unis d'Amérique

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 92/00701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.[5]. C07H15/04; B01F17/00; C11D1/66; A61K7/08; C09K19/06; A23L1/03; C07H7/033

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

INt.Cl.[5] C07H ; B01F ; C11D ; A61K
C09K ; A23L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,Y	EP,A,0326673 (HULS AG.) 09 August 1989 see the whole document	1-9
Y	EP,A,0427210 (LION CORPORATION) 15 May 1991 see page 2, line 46 - page 3, line 18 see page 15 - page 23; examples 8-14	1-9
Y	EP,A,0334498 (CERESTAR HOLDING) 27 September 1989 cited in the application see claims 1,11	1-9
Y	TENSIDE, SURFACTANTS, DETERGENTS Vol. 26, 1989, pages 318 - 324 TH. BOCKER ET AL "Synthese und Eigenschaften von Kohlenhydrattensiden" *page 323, 2.3 *	1-9
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 109, 1988, Columbus, Ohio, US; ./..	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 November 1992 (26.11.92)	20 January 1993 (20.01.93)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 92/00701

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	abstract No. 190679t, Y. HUI ET AL. " Synthesis of glucoside surfactants and asymmetric reduction of phenyl alkyl ketones in chiral micelles " see abstract & HUAXUE XUEBAO Vol. 46, 1988, pages 239 - 245	
P,X	LIFE SCIENCES Vol. 50, 1992, pages 1773 - 1779 Y. NAMBA ET AL " Liposomal modification with uronate, which endows liposomes with long circulation in vivo, reduces the uptake of liposomes by J744 cells in vitro " see page 2, line 6 - line 8	1,4
A	US,A,3873614 (V. LAMBERT ET AL) 25 March 1975 see column 1, line 60 - column 3, line 65	1

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9200701 SA 62842

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 26/11/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0326673	09-08-89	DE-A-	3803465	17-08-89
		JP-A-	1226896	11-09-89
EP-A-0427210	15-05-91	JP-A-	3151036	27-06-91
		US-A-	5109127	28-04-92
EP-A-0334498	27-09-89	AU-A-	3150689	21-09-89
		JP-A-	2009436	12-01-90
		US-A-	4959459	25-09-90
US-A-3873614	25-03-75	CA-A-	959047	10-12-74
		DE-A-	2233977	01-02-73
		FR-A,B	2145722	23-02-73
		GB-A-	1385403	26-02-75
		NL-A-	7209737	16-01-73
		SE-B-	395008	25-07-77

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No PCT/FR 92/00701

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) [7]

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 C07H15/04; B01F17/00; C11D1/66; A61K7/08
C09K19/06; A23L1/03; C07H7/033

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée[8]

Système de classification	Symboles de classification
CIB 5	C07H ; B01F ; C11D ; A61K C09K ; A23L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté[9]

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS[10]

Catégorie °	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire,[12] des passages pertinents [13]	No. des revendications visées [14]
X,Y	EP,A,0 326 673 (HÜLS AG.) 9 Août 1989 voir le document en entier	1-9
Y	EP,A,0 427 210 (LION CORPORATION) 15 Mai 1991 voir page 2, ligne 46 - page 3, ligne 18 voir page 15 - page 23; exemples 8-14	1-9
Y	EP,A,0 334 498 (CERESTAR HOLDING) 27 Septembre 1989 cité dans la demande voir revendications 1,11	1-9

-/--

° Catégories spéciales de documents cités:[11]

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
26 NOVEMBRE 1992	20. 01. 93
Administration chargée de la recherche internationale	**Signature du fonctionnaire autorisé**
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	BRENNAN J.

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS [14] (SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)

Catégorie °	Identification des documents cités, [16] avec indication, si nécessaire des passages pertinents [17]	No. des revendications visées [18]
Y	TENSIDE, SURFACTANTS, DETERGENTS vol. 26, 1989, pages 318 - 324 TH. BÖCKER ET AL 'Synthese und Eigenschaften von Kohlenhydrattensiden' * page 323, 2.3 *	1-9
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, 1988, Columbus, Ohio, US; abstract no. 190679t, Y. HUI ET AL. 'Synthesis of glucoside surfactants and asymmetric reduction of phenyl alkyl ketones in chiral micelles' voir abrégé & HUAXUE XUEBAO vol. 46, 1988, pages 239 - 245	1-9
P,X	LIFE SCIENCES vol. 50, 1992, pages 1773 - 1779 Y. NAMBA ET AL 'Liposomal modification with uronate, which endows liposomes with long circulation in vivo, reduces the uptake of liposomes by J744 cells in vitro' voir page 2, ligne 6 - ligne 8	1,4
A	US,A,3 873 614 (V. LAMBERT ET AL) 25 Mars 1975 voir colonne 1, ligne 60 - colonne 3, ligne 65	1

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9200701
SA 62842

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 26/11/92
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP-A-0326673	09-08-89	DE-A-	3803465	17-08-89
		JP-A-	1226896	11-09-89
EP-A-0427210	15-05-91	JP-A-	3151036	27-06-91
		US-A-	5109127	28-04-92
EP-A-0334498	27-09-89	AU-A-	3150689	21-09-89
		JP-A-	2009436	12-01-90
		US-A-	4959459	25-09-90
US-A-3873614	25-03-75	CA-A-	959047	10-12-74
		DE-A-	2233977	01-02-73
		FR-A,B	2145722	23-02-73
		GB-A-	1385403	26-02-75
		NL-A-	7209737	16-01-73
		SE-B-	395008	25-07-77

EPO FORM P0472