(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 14 août 2014 (14.08.2014)

- (51)
 Classification internationale des brevets :

 C07D
 231/12 (2006.01)
 C07D
 407/12 (2006.01)

 C07D
 231/14 (2006.01)
 C07D
 407/14 (2006.01)

 C07D
 403/12 (2006.01)
 C07D
 409/04 (2006.01)

 C07D
 401/04 (2006.01)
 C07H
 15/18 (2006.01)

 C07D
 401/12 (2006.01)
 C07H
 15/18 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
- PCT/FR2014/050239
- (22) Date de dépôt international : 7 février 2014 (07.02.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 13 51146 11 février 2013 (11.02.2013) FR
- (71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 rue Leblanc Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : TARAN, Frédéric; 116 allée des fours blancs, F-91190 Gif Sur Yvette (FR). CHAUMONTET, Manon; 14 boulevard Aristide Briand, F-92130 Issy Les Moulineaux (FR). KOLODYCH, Sergii; 5 rue Charles de Gaulle, F-91400 Orsay (FR). RASOLOFONJATOVO ANDOVOLA, Evelia; 2 rue Winston Churchill, F-91300 Massy (FR).
- (74) Mandataires : PERIN, Georges et al.; CABINET PLAS-SERAUD, 52 rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(10) Numéro de publication internationale WO 2014/122407 A3

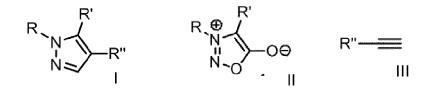
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))
- (88) Date de publication du rapport de recherche internationale :

27 novembre 2014

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING PYRAZOLES, PYRAZOLE-TYPE DERIVATIVES AND APPLICATIONS THEREOF(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE PYRAZOLES, DERIVES DE TYPE PYRAZOLE ET LEURS APPLICATIONS



(57) Abstract : A method for preparing a pyrazole of formula (I), characterised in that it involves reacting a sydnone of formula (II) with an alkyne of formula (III) in the presence of copper, in order to obtain a pyrazole compound of formula that is then isolated and salified if desired.

(57) Abrégé : Procédé de préparation d'un pyrazole de formule (I), caractérisé en ce que l'on fait réagir une sydnone de formule (II) avec un alcyne de formule (III) en présence de cuivre, pour obtenir un composé pyrazole de formule que l'on isole et salifie si désiré.

	INTERNATIONAL SEARCH F	REPORT	International app	blication No
			PCT/FR20	14/050239
INV.	FICATION OF SUBJECT MATTER C07D231/12 C07D231/14 C07D403, C07D407/12 C07D407/14 C07D409,	/12 C07D4 /04 C07H1		97D401/12
According to	b International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	tion and IPC		
Minimum do C07D	SEARCHED cumentation searched (classification system followed by classificatio C07H tion searched other than minimum documentation to the extent that su		uded in the fields se	earched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical	ole, search terms us	ed)
EPO-In	ternal, WPI Data			
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages		Relevant to claim No.
X		ones and -07), es 7-12 -/	milu annov	1-6
	ner documents are listed in the continuation of Box C.	X See patent fa	mily annex.	
"A" docume to be o "E" earlier a filing d "L" docume cited to specia "O" docume means "P" docume the prio	nt which may throw doubts on priority claim(s) or which is o establish the publication date of another citation or other I reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	date and not in or the principle or th "X" document of partic considered novel step when the do "Y" document of partic considered to inv combined with or being obvious to	onflict with the applic eory underlying the ular relevance; the c or cannot be consic cument is taken alo ular relevance; the olve an inventive ste e or more other suc a person skilled in the of the same patent the international sea	claimed invention cannot be lered to involve an inventive ne claimed invention cannot be pp when the document is ch documents, such combination ne art family
	nailing address of the ISA/	Authorized officer		
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Guillaume	

International application No

C(Continua	tion). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	·
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DUNCAN L. BROWNE ET AL: "Investigation of the Scope and Regiochemistry of Alkynylboronate Cycloadditions with Sydnones", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 131, no. 22, 10 June 2009 (2009-06-10), pages 7762-7769, XP055062606, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja902460n abstract tables 1-3 * schémas *; page 7764 * schéma 4 *; page 7766	1-6
X	KIRSI HARJU ET AL: "Solid-Phase Synthesis of Amino Acid Derived N -Unsubstituted Pyrazoles via Sydnones", ORGANIC LETTERS, vol. 11, no. 10, 21 May 2009 (2009-05-21), pages 2219-2221, XP055062641, ISSN: 1523-7060, DOI: 10.1021/01900704b cited in the application	7
A	abstract * schéma 1 *; page 2220; compound 5 page 2221; table 1	1-6
A	DUNCAN L. BROWNE ET AL: "A Sydnone Cycloaddition Route to Pyrazole Boronic Esters", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 46, no. 45, 19 November 2007 (2007-11-19), pages 8656-8658, XP055062645, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.200703767 cited in the application * schéma 1 *; page 8656 page 8657; table 1 * schémas 2 et 3 *; page 8657 	1-6

International application No

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SANTOS FUSTERO ET AL: "From 2000 to Mid-2010: A Fruitful Decade for the Synthesis of Pyrazoles", CHEMICAL REVIEWS, vol. 111, no. 11, 9 November 2011 (2011-11-09), pages 6984-7034, XP055062593, ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/cr2000459 cited in the application * schémas *; page 7006 - page 7008	1-6
A	US 3 254 093 A (ROLF HUISGEN ET AL) 31 May 1966 (1966-05-31) column 2 examples 1-30 claims 1-3	1-6
Х	JONG YEON HWANG ET AL: "Solid-Phase Synthesis of 5-Amino-1-(Substituted Thiocarbamoyl)pyrazole and 1,2,4-Triazole Derivatives via Dithiocarbazate Linker", JOURNAL OF COMBINATORIAL CHEMISTRY, vol. 7, no. 1, January 2005 (2005-01), pages 136-141, XP055066306, ISSN: 1520-4766, DOI: 10.1021/cc049931n * scheme 1 *; page 137; compounds 4a, 4b	7
Х	US 3 063 978 A (LYNN JOHN W) 13 November 1962 (1962-11-13) column 1, lines 1-32 column 3, lines 1-15 examples I-III	7
X	JOSE A. CAMERANO ET AL: "Tris(pyrazolyl)borate carbosilane dendrimers and metallodendrimers", DALTON TRANSACTIONS, no. 44, January 2006 (2006-01), page 5287, XP55137625, ISSN: 1477-9226, DOI: 10.1039/b608558j * scheme 4 *; page 5289 -/	7

International application No

	C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
<pre>characterization of novel 2, 2'-bipyrimidine fluorescent derivative for protein binding", CHEMISTRY CENTRAL JOURNAL, BIOMED CENTRAL LTD, LO, vol. 5, no. 1, 9 November 2011 (2011-11-09), pages 1-7, XP021094176, ISSN: 1752-153X, DOI: 10.1186/1752-153X-5-72 abstract * scheme 1 *; page 2</pre>	Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
	X	<pre>VIKAS S PADALKAR ET AL: "Synthesis and characterization of novel 2, 2'-bipyrimidine fluorescent derivative for protein binding", CHEMISTRY CENTRAL JOURNAL, BIOMED CENTRAL LTD, LO, vol. 5, no. 1, 9 November 2011 (2011-11-09), pages 1-7, XP021094176, ISSN: 1752-153X, DOI: 10.1186/1752-153X-5-72 abstract * scheme 1 *; page 2</pre>	7-11		

International application No.	
-------------------------------	--

	PCT/FR2014/050239
Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continu	uation of item 2 of first sheet)
This international search report has not been established in respect of certain claims unde 1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Author	
2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:	with the prescribed requirements to such an
3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the s	
Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of iter This International Searching Authority found multiple inventions in this international app	
See complementary sheet	
1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this int claims.	ternational search report covers all searchable
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional additional fees.	fees, this Authority did not invite payment of
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the apport only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:	plicant, this international search report covers
1-10 (completely) ; 11 (in part)	
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Con restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim	
Remark on Protest Image: The additional search fees were accompanied by the payment of a protest fee. Image: The additional search fees were accompanied by the fee was not paid within the time limit specified in the No protest accompanied the payment of additional search fees were accompanied search fees were accompanied by the fee was not paid within the time limit specified in the No protest accompanied the payment of additional search fees were accompanied by the fee was not paid within the time limit specified in the No protest accompanied the payment of additional search fees were accompanied by the fee was not paid within the time limit specified in the No protest accompanied the payment of additional search fees were accompanied by the fee was not paid within the time limit specified in the No protest accompanied the payment of additional search fees were accompanied by the fee was not paid within the time limit specified in the No protest accompanied the payment of additional search fees were accompanied the	e applicant's protest but the applicable protest ne invitation.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (2)) (July 2009)

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

- 1. Claims 1-6 A method for preparing a pyrazole of formula I.
- 2. Claims 7-10 (in full); 11 (in part)

A pyrazole of formula I, in which one of the substituents is a polypeptide, a protein, a nucleic acid, DNA, a polysaccharide, a polymer, a nanoparticle or a dendrimer; and the use thereof for the detection of proteins.

3. Claim 11 (in part)

The use of pyrazole derivatives other than those of claims 7 to 10 for the detection of proteins.

I		TIONAL SEARC			application No 2014/050239
Patent document cited in search report		Publication date	Patent fam member(s	ily ≩)	Publication date
US 3254093	А	31-05-1966	DE 1261 US 3254	124 B 093 A	15-02-1968 31-05-1966
US 3063978	A	13-11-1962	NONE		

RAPP	ORT DE RECHERCHE INTERNATION	ALE		
			Demande interna	ationale n°
			PCT/FR201	L4/050239
A. CLASSEMENT D	E L'OBJET DE LA DEMANDE		·	•
INV. C07D2	231/12 C07D231/14 C07D403/1	L2 C07D40	01/04 CC	07D401/12
C07D4	407/12 C07D407/14 C07D409/0	04 C07H1	5/18	
ADD.			-	
Selon la classificatio	n internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classifica	ation nationale et la C	IB	
B. DOMAINES SUF	LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE			
	male consultée (système de classification suivi des symboles d	e classement)		
C07D C07H				
recherche	ultée autre que la documentation minimale dans la mesure où	ces documents releve	ent des domaines si	ur lesqueis a porte la
Base de données éle	ectronique consultée au cours de la recherche internationale (n	om de la base de dor	nées, et si cela est	réalisable, termes de
recherche utilisés)			,	,
EPU-Interna	al, WPI Data			
C. DOCUMENTS CO	ONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie* Identifi	cation des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication d	les passages pertiner	nts	no. des revendications visées
Х СН	HUNRUI WU ET AL: "Pd-catalyzed o	vidative		1-6
	oupling of monosubstituted sydnor			1 0
	erminal alkynes",			
	ETRAHEDRON LETTERS,			
	ol. 52, no. 29, juillet 2011 (201	1-07)		
	ages 3797-3801, XP055062602,	,,		
	SSN: 0040-4039, DOI:			
	0.1016/j.tetlet.2011.05.058			
	entrée 13 *:			
	age 3799; tableau 3			
	age 3800, colonne de gauche, ligr	ne 7-12		
	- /	/		
	1			
X Voir la suite d	du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les document	s de familles de bre	vets sont indiqués en annexe
* Catégories anésis	ales de documents cités:			
Categories specia	ries de documents cites.			e de dépôt international ou la
	ssant l'état général de la technique, non me particulièrement pertinent	technique pertine		omprendre le principe
	eur, mais publié à la date de dépôt international		tituant la base de l'i	
ou après cette	date			invention revendiquée ne peut comme impliquant une activité
	ant jeter un doute sur une revendication de pour déterminer la date de publication d'une «۱۸۰۰»».	inventive par rapp	ort au document co	nsidéré isolément
autre citation o	u pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	ne peut être cons	idérée comme impli	invention revendiquée quant une activité inventive
	férant à une divulgation orale, à un usage, à ou tous autres moyens			ou plusieurs autres mbinaison étant évidente
"P" document publié	avant la date de dépôt international, mais	pour une personn	e du métier	
postérieureme	nt à la date de priorité revendiquée "8	" document qui fait p	artie de la même fa	mille de brevets
Date à laquelle la rec	cherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition o	du présent rapport d	le recherche internationale
4 sept	tembre 2014	17/09/2	2014	
Nom et adresso post	ale de l'administration chargée de la recharghe internationale	Fonctionnaire auto	ricó	
	ale de l'administration chargée de la recherche internationale ce Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2	Fonotionnaire auto	100	
NL-	- 2280 HV Rijswijk	_		
Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 Dunet, Guillaume				

Demande internationale n°

u(suite). L	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages p	ertinents	no. des revendications visées
A	DUNCAN L. BROWNE ET AL: "Investigation of the Scope and Regiochemistry of Alkynylboronate Cycloadditions with Sydnones", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 131, no. 22, 10 juin 2009 (2009-06-10), pages 7762-7769, XP055062606, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja902460n abrégé tableaux 1-3 * schémas *; page 7764 * schéma 4 *; page 7766		1-6
x	KIRSI HARJU ET AL: "Solid-Phase Synthesis of Amino Acid Derived N -Unsubstituted Pyrazoles via Sydnones", ORGANIC LETTERS, vol. 11, no. 10, 21 mai 2009 (2009-05-21), pages 2219-2221, XP055062641, ISSN: 1523-7060, DOI: 10.1021/01900704b cité dans la demande		7
A	abrégé * schéma 1 *; page 2220; composé 5 page 2221; tableau 1		1-6
A	DUNCAN L. BROWNE ET AL: "A Sydnone Cycloaddition Route to Pyrazole Boronic Esters", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 46, no. 45, 19 novembre 2007 (2007-11-19), pages 8656-8658, XP055062645, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.200703767 cité dans la demande * schéma 1 *; page 8656 page 8657; tableau 1 * schémas 2 et 3 *; page 8657		1-6
	-/		

Demande internationale n°

C(suite).	DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	SANTOS FUSTERO ET AL: "From 2000 to Mid-2010: A Fruitful Decade for the Synthesis of Pyrazoles", CHEMICAL REVIEWS, vol. 111, no. 11, 9 novembre 2011 (2011-11-09), pages 6984-7034, XP055062593, ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/cr2000459 cité dans la demande * schémas *; page 7006 - page 7008	1-6
A	US 3 254 093 A (ROLF HUISGEN ET AL) 31 mai 1966 (1966-05-31) colonne 2 exemples 1-30 revendications 1-3	1-6
X	JONG YEON HWANG ET AL: "Solid-Phase Synthesis of 5-Amino-1-(Substituted Thiocarbamoyl)pyrazole and 1,2,4-Triazole Derivatives via Dithiocarbazate Linker", JOURNAL OF COMBINATORIAL CHEMISTRY, vol. 7, no. 1, janvier 2005 (2005-01), pages 136-141, XP055066306, ISSN: 1520-4766, DOI: 10.1021/cc049931n * scheme 1 *; page 137; composés 4a, 4b	7
Х	US 3 063 978 A (LYNN JOHN W) 13 novembre 1962 (1962-11-13) colonne 1, ligne 1-32 colonne 3, ligne 1-15 exemples I-III	7
X	JOSE A. CAMERANO ET AL: "Tris(pyrazolyl)borate carbosilane dendrimers and metallodendrimers", DALTON TRANSACTIONS, no. 44, janvier 2006 (2006-01), page 5287, XP55137625, ISSN: 1477-9226, DOI: 10.1039/b608558j * scheme 4 *; page 5289 	7
ormulaire PCT	'ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (avril 2005)	

Demande internationale n°

Demande internationale n° PCT/FR2014/050239

Cadre n°. Il Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)
Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :
 Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :
2. Les revendications n ^{os} parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectueé, en particulier :
3. Les revendications n ^{os} parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pasrédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).
Cadre n°. Ill Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)
L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:
voir feuille supplémentaire
 Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.
 Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}: 1-10(complètement); 11(en partie)
4. Aucunes taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n ^{os} .
Remarque quant à la réserve Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve. Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation. X Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

Demande internationale No. PCT/ FR2014/ 050239

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210 L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir: 1. revendications: 1-6 Procédé de préparation d'un pyrazole de formule I 2. revendications: 7-10(complètement); 11(en partie) Pyrazole de formule I où l'un des substituants représente un polypeptide, une protéine, un acide nucléique, de l'ADN, un polysaccharide, un polymère, une nanoparticule ou un dendrimère; ainsi que leur utilisation dans la détection de protéines. _ _ _ _ 3. revendication: 11(en partie) Utilisation de dérivés pyrazoles différents de ceux des revendications 7 à 10 pour la détection de protéines. ---

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n° PCT/FR2014/050239

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 3254093	А	31-05-1966	DE US	1261124 B 3254093 A	15-02-1968 31-05-1966
US 3063978	Α	13-11-1962	AUCUN		