

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
26 de enero de 2017 (26.01.2017)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2017/014621 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C07C 59/64 (2006.01) C07C 51/48 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/MX2015/000109

(22) Fecha de presentación internacional:
23 de julio de 2015 (23.07.2015)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(71) Solicitante: LABORATORIOS MINKAB, S.A. DE C.V.
[MX/MX]; Av. Prolongación Toltecas 4, Col., Los Reyes
Ixtacala, Tlalnepantla, Estado de México, 54090 (MX).

(72) Inventores: ASAFF ARANCIBIA, Jorge Selim; Circuito
Valle de San Isidro 440-98, Col. Valle de San Isidro,
Zapopan, Jalisco, 45130 (MX). ACEVES DIEZ, Angel
Emilio; Avenida Tepeyac 5561-24, Col. Residencial
Moctezuma, Zapopan, Jalisco, 45059 (MX). HERRERA
HERRERA, Rubén; Av. Naciones Unidad 6201, Col.
Vallarta Universidad, Zapopan, Jalisco, 45110 (MX).
ALEJO CASTILLO, María Lucía; Rayón 2670-41,
Zapopan, Jalisco, 45180 (MX).

(74) Mandatarios: CENTENO HUERTA, Elvira Aranzazu
et al.; Ontario 1160, Col. Italia, Guadalajara, Jalisco,
44658 (MX).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): 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, 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) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección regional admisible):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW,
SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ,
BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (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).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING FERULIC ACID AND/OR SALTS THEREOF

(54) Título : MÉTODO PARA PURIFICAR ÁCIDO FERULICO Y/O SALES DEL MISMO

(57) Abstract: The invention relates to methods for purifying ferulic acid and/or salts thereof, in solid-state and in solution, the methods comprising: dissolving the ferulic acid, using a selective organic solvent; recovering and separating the solution from the insoluble impurities using filters; recovering the organic solvent by evaporating the solution; mixing the concentrated extract of ferulic acid with water to pre-crystallise the water-soluble impurities; evaporating the mixture to eliminate the remaining organic solvent; concentrating the mixture without solvent in an evaporator; cooling the mixture to 40° C; leaving the concentrated mixture to stand for one hour to separate the water-insoluble impurities by means of sedimentation; reheating the mixture without impurities to 70° C; purifying the mixture by means of a synthetic resin; transferring the purified mixture to a crystallising receptacle to crystallise the ferulic acid; stirring the crystallisation mother liquor of the ferulic acid precipitate; and drying the ferulic acid.

(57) Resumen: Métodos para purificar ácido ferúlico y/o sales del mismo, tanto en estado sólido como en solución, dichos métodos comprenden: disolver el ácido ferúlico, con un solvente orgánico selectivo; recuperar y separar la solución de las impurezas Insolubles con filtros; recuperar el solvente orgánico evaporando la solución; mezclar con agua el extracto concentrado de ácido ferúlico para pre-cristalizar las impurezas hidrosolubles; evaporar la mezcla para eliminar el remanente de solvente orgánico; concentrar la mezcla sin solvente en un evaporador; enfriar la mezcla a 40° C; reposar la mezcla concentrada durante de 1 h, para separar por sedimentación las impurezas insolubles en agua; recalentar la mezcla libre de impurezas a 70° C; purificar la mezcla a través de una resina sintética; traspasar la mezcla purificada a un recipiente cristalizador para cristalizar el ácido ferúlico; remover las aguas madres de cristalización del precipitado de ácido ferúlico; secar el ácido ferúlico.

WO 2017/014621 A1

-1-

MÉTODO PARA PURIFICAR ÁCIDO FERÚLICO Y/O SALES DEL MISMO

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

5 La presente invención se relaciona con el campo técnico de la química, alimenticia, cosmetología y farmacéutica, preferentemente; ya que proporciona un método para la purificación de ácido ferúlico y/o sales del mismo; así como también proporciona un ácido ferúlico y/o sales del mismo, obtenidos por dicho método, el cual puede ser
10 útil en la elaboración de un producto relacionado con las industrias de la química, alimenticia, cosmetología y farmacéutica, por citar algunas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 El ácido ferúlico es un compuesto muy abundante en la naturaleza al ser un componente de la pared celular de muchas especies vegetales como el arroz, maíz, remolacha azucarera entre otras. Sin embargo, no se encuentra en forma libre, sino formando enlaces glicosídicos con las cadenas de carbohidratos de la pared celular, por lo cual
20 para su liberación se recurren a métodos hidrolíticos ya sean estos enzimáticos o alcalinos. Por ejemplo, en el documento de patente US6143543 se describe un método enzimático para la obtención de ácido ferúlico libre.

25 El documento de patente US5288902 divulga en su ejemplo 1, líneas 50 a la 60, que el ácido ferúlico crudo obtenido fue disuelto en agua caliente de 90 a 100 °C, seguido de un enfriamiento, para una re-cristalización, con el fin de obtener ácido ferúlico-trans puro.
30 También de menciona que la pureza de dicho ácido ferúlico es de un 99.9 %. Sin embargo, uno de los inconveniente que presenta este procedimiento es que dependiendo del origen del ácido ferúlico (arroz y sus derivados, maíz, trigo, y otras fuentes naturales) junto con en éste, se encuentran contaminantes que también son
35 solubles en agua como son algunos polisacáridos, hemicelulosas y

-2-

ligninas, y que al ser disueltos en agua, recrystalizan junto con el ácido ferúlico y no permiten alcanzar niveles de pureza altos.

Por su parte, la solicitud de patente WO2004/110975 divulga un proceso para la recuperación y purificación del ácido ferúlico ya en su forma libre a partir de las aguas de cocimiento del maíz conocidas como nejayote resultantes de la industria del nixtamal. Sin embargo, con respecto a la purificación, solamente se limita a describir que el ácido ferúlico crudo puede ser purificado por re-
cristalización, disminuyendo gradualmente la polaridad de una solución concentrada del mismo en acetato de etilo por adición de solventes orgánicos de baja polaridad como cloruro de metilo y hexano, o por disminución del pH de una solución acuosa alcalina.

El documento de patente CN1621402 se refiere a la preparación de ácido ferúlico y proceso de purificación a partir de material medicinal chino. El proceso tecnológico incluye los pasos siguientes: triturar *Ligusticum chino*, angélica o rizoma de Chuanxiong, en polvo fino; hacer una extracción de reflujo con éter etílico y metanol solvente, a pH de 3-5, para obtener un extracto líquido y la recuperación de disolvente; lavar con disolvente metanol y agua; filtrar para obtener un filtrado y recuperación del disolvente para obtener una solución concentrada; y secar y congelar al vacío para obtener el producto ácido ferulico puro. El producto obtenido tiene una pureza superior al 90% y el rendimiento de más del 65%. El problema de este método es la utilización de solventes tóxicos, como el metanol y éter etílico, mismos que no son permitidos por la industria alimenticia, y pueden quedar remanentes en el producto final.

30

El documento CN101811958 da a conocer un proceso para la separación y la extracción de ácido ferúlico natural, con un contenido mayor a 98 %, a partir de los residuos del procesamiento del aceite de salvado de arroz. El procedimiento comprende las siguientes etapas: lavar con alcohol; saponificar y filtrar; acidificar y filtrar;

35

-3-

disolver con alcohol y filtrar; refinar con una resina de intercambio iónico; decolorar; concentrar; bombear y filtrar; y secar al vacío para obtener un polvo blanco con un contenido de ácido ferúlico natural mayor a 98 %. Pero los inconvenientes son, el uso de resinas de intercambio aniónicas fuertemente básicas para purificación, en las cuales se presentan mermas de producto entre el 20 y 50 % debido a la selectividad química de las mismas hacia el ácido ferúlico, que ocasiona una retención del producto que no puede ser recuperada, afectando la economía del proceso.

Por lo tanto, en el estado de la técnica no se evidencia una metodología eficaz para la purificación de ácido ferúlico y/o sales del mismo. Es por ello que se desarrolló un método para purificar ácido ferúlico y/o sales del mismo, el cual se describe a continuación.

OBJETO DE LA INVENCION

Un objeto de la presente invención es un método para purificar ácido ferúlico y/o sales del mismo, el cual fue extraído por algún método de extracción, con un pureza inferior a un 90 % y está en estado sólido.

Un objeto más de la presente invención es un método para purificar ácido ferúlico y/o sales del mismo, el cual fue extraído por algún método de extracción, con un pureza inferior a un 90 % y está en solución.

Otro objeto más de la presente invención es el ácido ferúlico y/o sales del mismo, purificado por cualquier de la métodos de purificación de la presente invención.

La invención también tiene como objeto aportar un ácido ferúlico y/o sales del mismo, con una pureza de un 98 a 99.9 %.

-4-

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es un diagrama de flujo de un método para purificar ácido ferúlico y/o sales del mismo, de la presente invención, donde el ácido ferúlico y/o sales del mismo están en un estado sólido y tienen una pureza de un 60 %.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Algunas definiciones:

Con el término ácido ferúlico, nos referimos, tanto al ácido ferúlico en sí y a todas sus sales del mismo.

Con el término pre-cristalización nos referimos a una cristalización primero de ciertas impurezas, antes que el ácido ferúlico.

Los detalles característicos de la presente invención se muestran claramente en la siguiente descripción, figura y ejemplos que se acompañan, los cuales ilustran una de las posibles realizaciones de la invención, por lo que de ninguna manera, deben ser considerados como una limitante para dicha invención.

El método para purificar ácido ferúlico y/o sales del mismo de la presente invención, preferentemente, inicia a partir ácido ferúlico y sales del mismo, ya extraídos, por algún método de extracción; pero dicho ácido ferúlico y/o sales del mismo, tiene una pureza que no supera un 90 %. Dichos métodos pueden proporcionar el ácido ferúlico y/o sus sales, en un estado sólido o en solución.

Cuando el ácido ferúlico y/o sus sales se encuentran en estado sólido, el proceso de la presente invención inicia con la disolución total del ácido ferúlico en tanques agitados, donde dicha disolución puede ser con un solvente orgánico selectivo, por

-5-

ejemplo, acetato de etilo. Donde el extracto que contiene ácido ferúlico y/o sales del mismo, se concentra hasta su saturación. Procediendo después a recuperar la solución y hacer una primera eliminación de las impurezas, con la ayuda de filtros.

5

Después se recupera parte del solvente selectivo, sometiendo la solución a evaporación y después someter el solvente orgánico a destilación con un equipo que permita recuperarlo para ser reutilizado en otras extracciones. Por ejemplo puede ser un
10 evaporador de vacío que permita la recuperación del solvente orgánico selectivo, a una temperatura de 30 a 60 °C, con un vacío de 400 a 700 mm de Hg.

Mezclar con agua el extracto concentrado de ácido ferúlico y/o
15 sales, de la etapa anterior, en una relación 1:1, para pre-cristalizar las impurezas solubles en agua.

A esta mezcla se le elimina el remanente de solvente orgánico, por medio de evaporación, a una temperatura de 60 °C aproximadamente.

20

Una vez que la mezcla está libre de solvente, se concentra en un evaporador a una temperatura de 30 a 60 °C, con un vacío de 400 a 700 mm de Hg, a la mitad de su volumen, para después enfriarla a 40 °C y se deja en reposo 1 h para separar por sedimentación las
25 impurezas insolubles.

La mezcla libre de impurezas insolubles se recalienta a 70 °C, para después ser pasada a través de una resina sintética de purificación, por ejemplo, PSDVB (resinas poliestirénicas de
30 divinil benceno).

Después continua la cristalización del ácido ferúlico y/o sales del mismo, para ellos, la mezcla resultante se traspasa a un recipiente
35 cristizador con chaqueta de enfriamiento; donde el ácido ferúlico

-6-

y/o sales del mismo, cristalizan después de 4 h de reposo, a una temperatura de 15 °C, con una pureza del 98 al 99.9 %.

Posteriormente, extraer el precipitado de ácido ferúlico y/o sus sales del mismo, para separarlo de las aguas madres de cristalización, lo cual puede hacerse por medio de centrifugación. Las aguas madres de cristalización recuperadas, son reutilizadas en cristalizaciones posteriores.

El ácido ferúlico y/o sales del mismo, purificados, se secan en un equipo de secado de bandejas con vacío y atmósfera inerte durante 2 h, hasta lograr una humedad menor al 1 %, preferentemente.

El ácido ferúlico y/o sales del mismo, se tamizan y empacan, de la manera convencional.

Cabe señalar que cuando el ácido ferúlico y/o sales del mismo fueron extraídos y están en solución, no se requiere iniciar el método con una disolución con un solvente orgánico, como sucede cuando el ácido ferúlico y/o sales del mismo están en estado sólido. Es por ello que la presente invención hace alusión a dos métodos para purificación de ácido ferúlico y/o sales del mismo, dependiendo de su estado al iniciar la purificación.

De esta manera, con los métodos antes descritos, se obtiene un ácido ferúlico y/o sales del mismo, con una pureza desde un 98 a 99.9 %; el cual forma parte del alcance de la presente invención.

El ácido ferúlico y/o sales del mismo, pueden ser utilizados para un sinfín de productos, tales como alimentos, cosméticos, medicamentos, entre otros. Por lo que también estos productos que contengan el ácido ferúlico y/o sus sales, obtenidos por el presente método, son parte de la protección de la presente invención.

Ejemplo único

-7-

El siguiente ejemplo ilustra una de las modalidades preferentes de realización de la presente invención, apoyándose con la Figura 1.

- 5 Ejemplo 1. Purificación de ácido ferúlico y/o sales del mismo, a partir de un ácido ferúlico y/o sales del mismo, ya extraído en estado sólido.

En un tanque agitado de 700 L, se disolvieron 25 kg de ácido
10 ferúlico y/o sales del mismo, el cual tenía una pureza de un 60 %, para lo cual se utilizaron 500 L de acetato de etilo, para lograr una disolución total del ácido ferúlico y/o sales del mismo. La solución se recuperó y se separó de las impurezas insolubles con la ayuda de filtros y se sometió a evaporación en un evaporador de
15 vacío que permita la recuperación del acetato de etilo, a una temperatura de 30 a 60 °C, con un vacío de 400 a 700 mm de Hg. El acetato de etilo recuperado se reutiliza en otras extracciones.

El extracto concentrado de ácido ferúlico y/o sales del mismo fue
20 de 250 L y se mezcló con 250 L de agua, para pre-cristalizar las impurezas solubles en agua. Con este fin, la mezcla se sometió a evaporación para eliminar el remanente del solvente orgánico, a una temperatura de 60 °C.

25 Una vez que la mezcla estuvo libre de solvente, se concentró en un evaporador hasta alcanzar un volumen final de 200 L, para después enfriarla a 40 °C y se dejó en reposo por una hora para separar por sedimentación las impurezas insolubles en agua.

30 La mezcla libre de impurezas se recalentó a 70 °C para después ser pasada a través de la resina sintética de purificación, PSDVB (resinas poliestirénicas de divinil benceno).

Posteriormente, la mezcla libre de impurezas se traspasó a un
35 recipiente cristizador con chaqueta de enfriamiento; donde el

-8-

ácido ferúlico y/o sales del mismo, cristalizaron después de 4 h de reposo a una temperatura de 15 °C, con una pureza de un 98 %.

Las aguas madres de cristalización se removieron del precipitado
5 del ácido ferúlico y/o sus sales, por medio de centrifugación a 1000 rpm, durante 20 minutos. Las aguas madres de cristalización recuperadas, fueron reutilizadas en cristalizaciones posteriores.

El ácido ferúlico y/o sales del mismo, purificados, se secaron en
10 un equipo de secado de bandejas con vacío y atmósfera inerte, durante 2 h, hasta lograr una humedad menor al 1 %.

El ácido ferúlico y/o sales del mismo, obtenido, tuvo una pureza de un 98 % y se recuperaron 17.5 kg, logrando un rendimiento global
15 del proceso del 70 %.

El ácido ferúlico y/o sales del mismo, se tamizaron y empacaron, de la manera convencional.

20

25

30

35

-9-

REIVINDICACIONES

1. Un método para purificar ácido ferúlico y/o sales del mismo, donde el ácido ferúlico y/o sales del mismo, fue extraído por algún método de extracción, con un pureza inferior a un 90 % y está en estado sólido; dicho método se caracteriza porque comprende:
- i) disolver totalmente el ácido ferúlico y/o sales del mismo, con un solvente orgánico selectivo;
 - ii) recuperar y separar la solución de las impurezas insolubles con la ayuda de filtros;
 - iii) recuperar el solvente orgánico selectivo, sometiendo la solución a evaporación en un evaporador de vacío que permita la recuperación del solvente orgánico selectivo, a una temperatura de 30 a 60 °C, con un vacío de 400 a 700 mm de Hg;
 - iv) mezclar con agua el extracto concentrado de ácido ferúlico y/o sales del mismo, de la etapa anterior, en una relación 1:1, para pre-cristalizar las impurezas solubles en agua;
 - v) evaporar la mezcla para eliminar el remanente de solvente orgánico, a una temperatura de 60 °C, aproximadamente;
 - vi) concentrar la mezcla libre de solvente en un evaporador, de 30 a 60 °C, con 400 a 700 mm de Hg hasta alcanzar un volumen final de un 40 a 50 %;
 - vii) enfriar la mezcla concentrada a 40 °C, aproximadamente;
 - viii) reposar la mezcla concentrada, alrededor de 1 h, para separar por sedimentación las impurezas insolubles en agua;
 - ix) recalentar la mezcla libre de impurezas a 70 °C;
 - x) purificar la mezcla recalentada a través de una resina sintética de purificación;
 - xi) traspasar la mezcla purificada a un recipiente cristizador con chaqueta de enfriamiento, donde el ácido ferúlico y/o sales del mismo, cristalizan después de 4 h de

-10-

reposo, a una temperatura de 15 °C, con una pureza de un 98 a 99.9%;

xii) remover las aguas madres de cristalización del precipitado del ácido ferúlico y/o sus sales, por medio de centrifugación a 1000 rpm, durante 20 min; y

xiii) secar el ácido ferúlico y/o sales del mismo, purificados, en un equipo de secado de bandejas con vacío y atmósfera inerte, durante 2 h, hasta lograr una humedad menor al 1 %, preferentemente.

2. El método de la reivindicación anterior, caracterizado porque comprende además, tamizar convencionalmente, el ácido ferúlico y/o sales del mismos.

3. El método de la reivindicación 1, donde el solvente orgánico selectivo es acetato de etilo.

4. El método según la reivindicación 1, donde la resina de purificación, es una resina poliestirénica de divinil benceno.

5. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho método tiene una recuperación de ácido ferúlico y/o sales del mismo, alrededor de un 70 %.

6. Un método para purificar ácido ferúlico y/o sales del mismo, donde el ácido ferúlico y/o sales del mismo, fue extraído por algún método de extracción, con un pureza inferior a un 90 % y está en solución; dicho método se caracteriza porque comprende:

i) recuperar y separar la solución de las impurezas insolubles con la ayuda de filtros;

ii) recuperar el acetato de etilo sometiendo la solución a evaporación en un evaporador de vacío que permita la recuperación del solvente orgánico selectivo, a una

-11-

temperatura de 30 a 60 °C, con un vacío de 400 a 700 mm de Hg;

5 iii) mezclar con agua el extracto concentrado de ácido ferúlico y/o sales del mismo, de la etapa anterior, en una relación 1:1, para pre-cristalizar las impurezas solubles en agua;

iv) evaporar la mezcla para eliminar el remanente de solvente orgánico, a una temperatura de 60 °C, aproximadamente;

10 v) concentrar la mezcla libre de solvente en un evaporador de 30 a 60 °C, con 400 a 700 mm de Hg hasta alcanzar un volumen final de un 40 a 50 %;

vi) enfriar la mezcla concentrada a 40 °C, aproximadamente;

vii) reposar la mezcla concentrada, alrededor de 1 h, para separar por sedimentación las impurezas insolubles en agua;

viii) recalentar la mezcla libre de impurezas a 70 °C;

15 ix) purificar la mezcla recalentada a través de una resina sintética de purificación;

x) traspasar la mezcla purificada a un recipiente cristizador con chaqueta de enfriamiento, donde el ácido ferúlico y/o sales del mismo, cristalizan después de 4 h de reposo, a una temperatura de 15 °C, con una pureza de un 98 a 99.9%;

20 xi) remover las aguas madres de cristalización del precipitado del ácido ferúlico y/o sus sales, por medio de centrifugación a 1000 rpm, durante 20 min; y

25 xii) secar el ácido ferúlico y/o sales del mismo, purificados, en un equipo de secado de bandejas con vacío y atmósfera inerte, durante 2 h, hasta lograr una humedad menor al 1 %.

30 7. El método de la reivindicación anterior, caracterizado porque comprende además, tamizar convencionalmente, el ácido ferúlico y/o sales del mismos.

35 8. El método de la reivindicación 5, donde el solvente orgánico selectivo es acetato de etilo.

-12-

9. El método según la reivindicación 5, donde la resina de purificación, es una resina poliestirénica de divinil benceno.

10. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 6 a la 9, donde dicho método tiene una recuperación de ácido ferúlico y/o sales del mismo, alrededor de un 70 %.

11. El ácido ferúlico y/o sales del mismo, obtenido por el método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

12. El ácido ferúlico y/o sales del mismo según la reivindicación anterior, donde dicho ácido ferúlico y/o sales del mismo, tiene una pureza un 98 a 99.9 %.

1/1

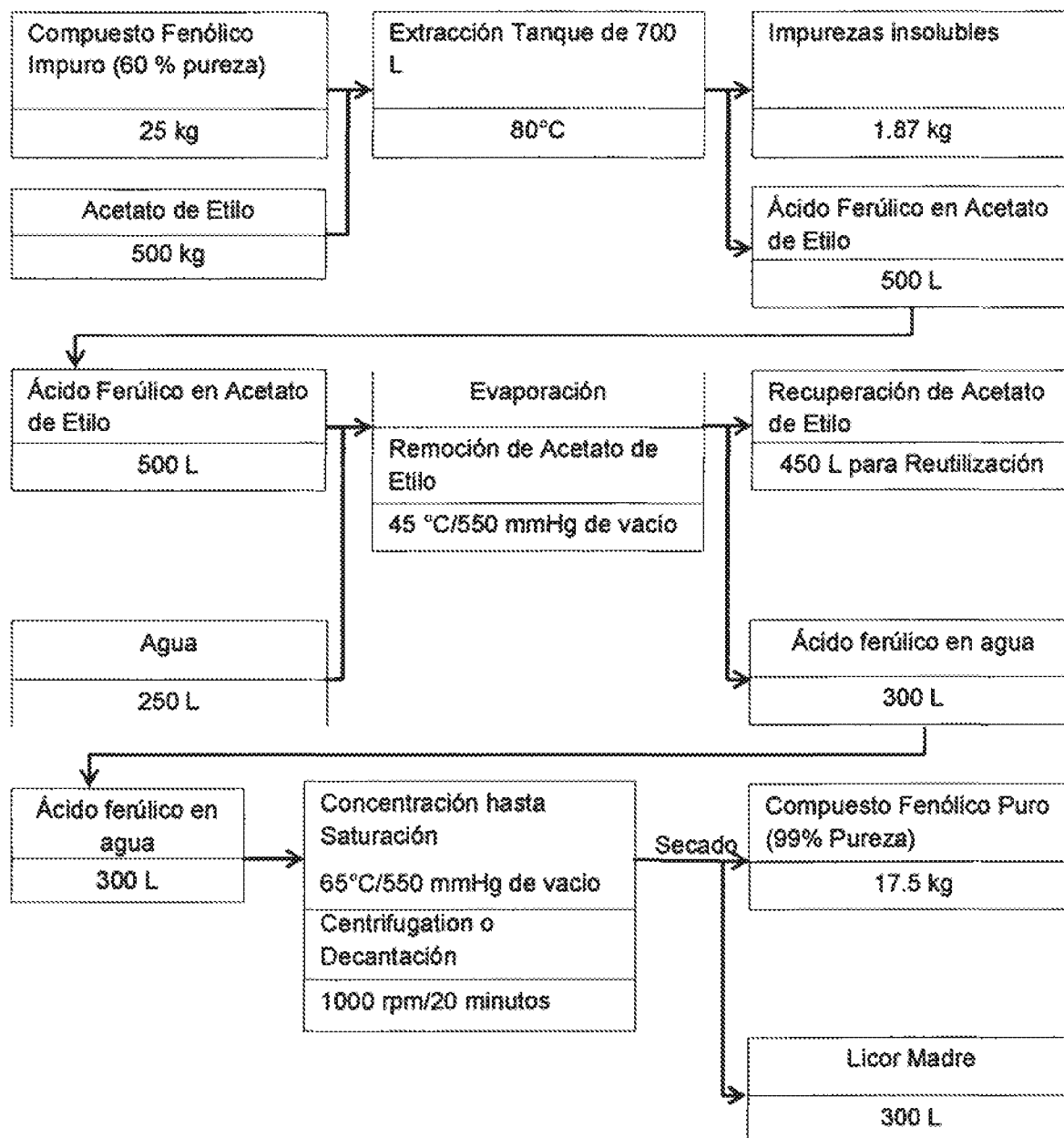


Figura 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/MX2015/000109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C59/64 (2006.01)

C07C51/48 (2006.01)

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)

C07C

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)

EPODOC, INVENES, WPI, ESPACENET, LATIPAT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/110975 A1 (BIOKAB SA) 23-12-2004, claims, examples	1-12
A	CN 101811958 A (GUILIN AGLYCON BIOTECHNOLOGY) 25-08-2010, abstract in English	1-12
A	WO 2014/187784 A1 (RHODIA OPERATIONS) 27-11-2014, claims 1-16, example	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"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 documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16/11/2015

Date of mailing of the international search report
(17/12/2015)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
M. Fernández Fernández

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3495489

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/MX2015/000109

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2004110975 A1	23.12.2004	MXPA05012804 A AU2003241211 A1	27.06.2006 04.01.2005
-----	-----	-----	-----
CN101811958 A	25.08.2010	CN101811958B B	03.10.2012
-----	-----	-----	-----
WO2014187784 A1	27.11.2014	FR3005952 A1 FR3005952 B1	28.11.2014 04.09.2015
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/MX2015/000109

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C59/64 (2006.01)

C07C51/48 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, ESPACENET, LATIPAT

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	WO 2004/110975 A1 (BIOKAB SA) 23-12-2004, reivindicaciones, ejemplos	1-12
A	CN 101811958 A (GUILIN AGLYCONE BIOTECHNOLOGY) 25-08-2010, resumen en inglés	1-12
A	WO 2014/187784 A1 (RHODIA OPERATIONS) 27-11-2014, reivindicaciones 1-16, ejemplo	1-12

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
16/11/2015

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
17 de diciembre de 2015 (17/12/2015)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Fernández Fernández
Nº de teléfono 91 3495489

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/MX2015/000109

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2004110975 A1	23.12.2004	MXPA05012804 A AU2003241211 A1	27.06.2006 04.01.2005
-----	-----	-----	-----
CN101811958 A	25.08.2010	CN101811958B B	03.10.2012
-----	-----	-----	-----
WO2014187784 A1	27.11.2014	FR3005952 A1 FR3005952 B1	28.11.2014 04.09.2015
-----	-----	-----	-----