

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 072 677

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

17 59806

⑤① Int Cl⁸ : **C 07 C 309/44** (2018.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 19.10.17.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.04.19 Bulletin 19/17.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : **RHODIA OPERATIONS** Société par
actions simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : **DAMBRIN VALERY** et **DEJOUX
MICHAEL**.

⑦③ Titulaire(s) : **RHODIA OPERATIONS** Société par
actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : **RHODIA OPERATIONS** Société par
actions simplifiée.

⑤④ **PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES ANTHRAQUINONES SULFONES ET DE SES DERIVES.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de préparation d'un
composé anthraquinone sulfoné par réaction entre un com-
posé anthraquinone avec de l'oléum, puis ajout d'eau et
d'un liquide de pontage, récupération du composé anthra-
quinone sulfoné sous forme solide, et optionnellement élimi-
nation du liquide de pontage.

FR 3 072 677 - A1



PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES ANTHRAQUINONES SULFONES ET DE SES DERIVES

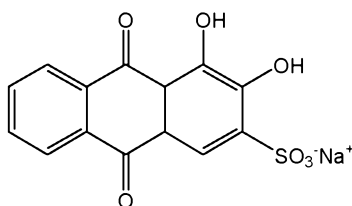
5 DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de composés anthraquinones sulfonés. Plus spécifiquement, cette invention concerne un procédé permettant d'obtenir des composés anthraquinones sulfonés et leurs dérivés de haute pureté.

10 ETAT DE LA TECHNIQUE

De nombreux composés de type anthraquinone, substitués ou non substitués, sont connus et disponibles commercialement pour diverses applications. En particuliers, les composés anthraquinones et leurs dérivés sont utilisés depuis longtemps comme colorants. Par ailleurs, des dérivés d'anthraquinone ont été utilisés comme matière active redox dans
15 les batteries de type Redox-Flow (voir par exemple « Redox-Flow Batteries : From Metals to Organic Redox-Active Materials », Winsberg et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 686-711).

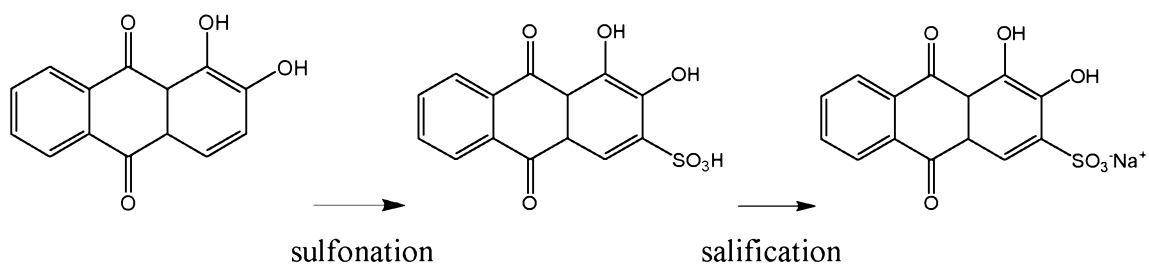
Parmi eux, l'« Alizarine Red S » est le nom généralement employé pour désigner le sel de sodium de l'acide 1,2-dihydroxy-9,10-dioxo-3-anthracenesulfonique.



20 « Alizarin Red S »

Cette molécule soluble dans l'eau est utilisée généralement comme colorant et comme indicateur pH.

Une méthode classique de synthèse de ce composé par sulfonation puis salification
25 de l'alizarine a été décrite dans la littérature, par exemple dans la publication de Yutaka Hosoda de 1951 (« Studies on the Anthraquinone Mordant Dyestuffs – VII, Alizarin Red S », J. Soc. Org. Synthetic Chem, 9, 187-8, 1951), ainsi que dans les documents brevets JP H08-027385 A et CN 103058896 A.

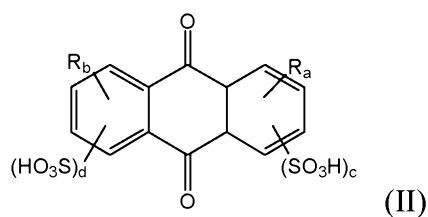


L'étape de sulfonation est conduite typiquement par ajout d'oléum en excès par rapport à l'alizarine. Cette étape présente l'inconvénient majeur de générer de grandes quantités de sulfates. Lesdits sulfates se retrouvent après l'étape de salification avec le produit final. Pour obtenir un produit de bonne pureté, il est donc nécessaire de procéder à des étapes de purification, produisant des effluents chargés de sels de sulfates et des surcoûts.

C'est dans ce contexte que les inventeurs ont cherché à mettre au point un nouveau procédé de préparation d'Alizarin Red S, et plus généralement d'anthraquinones sulfonées, permettant de surmonter un ou plusieurs des inconvénients des procédés de l'art antérieur. En particulier, il est souhaitable que le procédé de préparation permette d'obtenir un produit de pureté élevée.

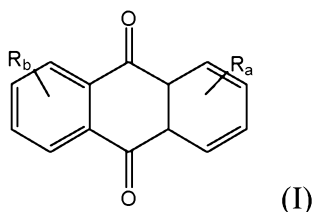
15 BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II)



dans laquelle les groupes R peuvent être identiques ou différents et représentent, indépendamment les uns des autres, un groupe choisi parmi -OH, alkyle, aryle et halogène ; et a, b, c et d représentent des nombres entiers choisis indépendamment les uns des autres parmi 0, 1, 2, 3 ou 4, à condition que $a+b = 0, 1, 2, 3$ ou 4 et $c+d = 1, 2, 3$ ou 4 ; comprenant les étapes suivantes :

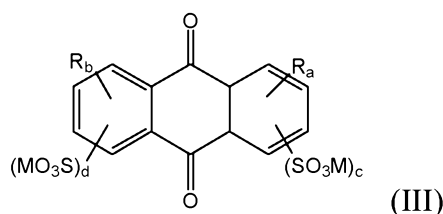
- faire réagir un composé anthraquinone de formule générale (I)



avec de l'oléum pour former le composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II) ;

- ajouter de l'eau et un liquide de pontage ;
- 5 - récupérer le composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II) sous forme solide ; et
- optionnellement éliminer le liquide de pontage.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un sel d'un composé anthraquinone sulfoné de formule générale (III)



dans laquelle R, a, b, c et d ont les mêmes significations que précédemment, et M représente un cation ; comprenant les étapes suivantes :

- la préparation d'un composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II) selon le procédé décrit ci-avant ; et
- 15 - la salification dudit composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II) pour former le sel du composé anthraquinone sulfoné de formule générale (III).

DESCRIPTION DE L'INVENTION

20 Dans l'exposé qui suit, l'expression « compris entre ... et ... » doit être comprise comme incluant les bornes citées.

Dans le cadre de la présente invention, et sauf indication contraire, l'expression « alkyl » représente une chaîne linéaire ou branchée comprenant de 1 à 6 atomes de carbone. Des exemples de groupes alkyles préférés sont méthyl, éthyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl et t-butyl.

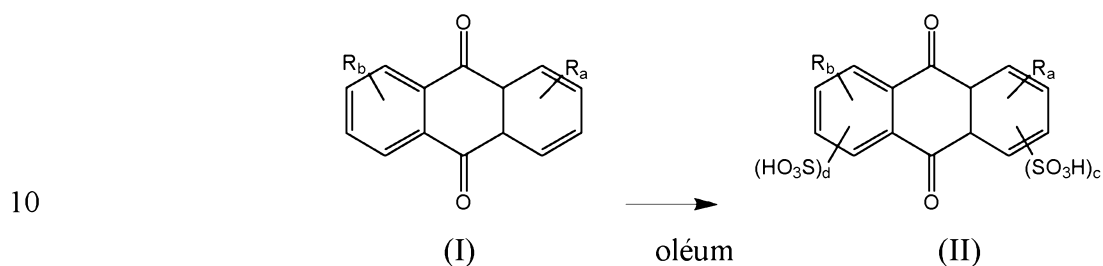
25 Dans le cadre de la présente invention, et sauf indication contraire, l'expression « aryl » représente un groupe hydrocarboné aromatique monocyclique ou polycyclique.

Des exemples de groupes aryles préférés sont phényl et naphtyl. Lorsque le groupe est un groupe polycyclique, les cycles peuvent être condensés ou liés par une liaison σ (sigma).

Dans le cadre de la présente invention, et sauf indication contraire, l'expression « halogène » représente un atome choisi dans le groupe consistant en F, Cl, Br et I.

5

L'objet de la présente invention consiste en un procédé de préparation d'un composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II) à partir d'un composé anthraquinone de formule générale (I). Dans une première étape, on fait réagir un composé anthraquinone de formule générale (I) avec de l'oléum :



Dans les formules (I) et (II), les groupes R peuvent être identiques ou différents et représentent, indépendamment les uns des autres, un groupe choisi parmi -OH, alkyle, aryle et halogène.

15

Selon un mode de réalisation très préféré, les groupes R représentent -OH. En conséquence, le composé de formule (I) peut être de préférence le composé de formule générale (Ia), et le composé de formule (II) peut être de préférence le composé de formule générale (IIa) :



20

Selon ce mode de réalisation, l'objet de la présente invention consiste en un procédé de préparation d'un composé hydroxyanthraquinone sulfoné de formule générale (IIa) à partir d'un composé hydroxyanthraquinone de formule générale (Ia).

Dans la formule (I), a et b représentent des nombres entiers choisis indépendamment les uns des autres parmi 0, 1, 2, 3 ou 4, à condition que $a+b = 1, 2, 3$ ou 4.

25

Dans la formule (II), a, b, c et d représentent des nombres entiers choisis indépendamment les uns des autres parmi 0, 1, 2, 3 ou 4, à condition que $a+b = 1, 2, 3$ ou 4 et $c+d = 1, 2, 3$ ou 4.

Selon un mode de réalisation particulier, $a = b = 0$. Ainsi, le composé de formule (I) est l'anthraquinone.

Selon un mode de réalisation alternatif, $a+b = 1, 2, 3$ ou 4 (i.e. $a+b$ est différent de zéro).

5 Selon un mode de réalisation particulier, $a+b = 2$. Le composé de formule (I) peut être une dihydroxyanthraquinone. Selon un mode de réalisation, $a = 2$ et $b = 0$. Le composé de formule (I) peut être choisi parmi la 1,2-dihydroxyanthraquinone (également appelé alizarine), la 2,3-dihydroxyanthraquinone (également appelé hystazarine) et la 1,4-dihydroxyanthraquinone (également appelé quinizarine). Selon un autre mode de
10 réalisation, $a = 1$ et $b = 1$. Le composé de formule (I) peut être choisi parmi la 1,5-dihydroxyanthraquinone (également appelé anthrarufine) et la 1,8-dihydroxyanthraquinone (également appelé chrisazine).

 Selon un autre mode de réalisation particulier, $a+b = 3$. Le composé de formule (I) peut être une trihydroxyanthraquinone. Selon un mode de réalisation, $a = 3$ et $b = 0$. Le
15 composé de formule (I) peut être la 1,2,4-trihydroxyanthraquinone (également appelé purpurine). Selon un autre mode de réalisation, $a = 2$ et $b = 1$. Le composé de formule (I) peut être la 1,4,5-trihydroxyanthraquinone.

 Selon un autre mode de réalisation particulier, $a+b = 4$. Le composé de formule (I) peut être une tétrahydroxyanthraquinone. Selon un mode de réalisation, $a = 2$ et $b = 2$. Le
20 composé de formule (I) peut être choisi parmi la 1,4,5,8-tétrahydroxyanthraquinone et la 1,2,5,8-tétrahydroxyanthraquinone (également appelé quinalizarine).

 De manière très préférée, le composé anthraquinone de formule générale (I) selon l'invention est l'alizarine (1,2-dihydroxyanthraquinone). L'alizarine est un produit commercial, qui peut être obtenu par extraction de la racine de la garance des teinturiers
25 (Rubia tinctorum L.), ou par synthèse chimique. Typiquement, l'alizarine peut être obtenue à partir d'anthraquinone par réaction avec des sels fondus d'hydroxydes métalliques, ou à partir d'acide anthraquinone-2-sulfonique par réaction avec une solution d'hydroxyde de sodium ou de nitrate de sodium.

 La réaction de sulfonation du composé anthraquinone de formule (I) est réalisée
30 avec de l'oléum. L'oléum utilisé peut avoir une concentration quelconque en trioxyde de soufre. Typiquement, l'oléum utilisé peut être choisi parmi l'oléum disponible dans le commerce, par exemple de l'oléum à 20% de SO_3 en poids, de l'oléum à 40% de SO_3 en poids ou de l'oléum à 65% de SO_3 en poids.

Le ratio molaire entre le composé anthraquinone de formule (I) et l'oléum est de préférence compris entre 1:2 et 1:3.

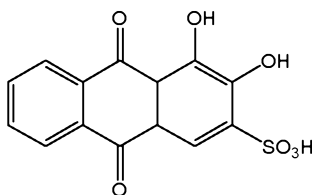
La réaction de sulfonation est de préférence réalisée à une température comprise entre 0°C et 150°C, de préférence entre 50°C et 130°C, et de préférence sous atmosphère
5 inerte.

Cette réaction de sulfonation permet d'obtenir des composés anthraquinones sulfonés de formule générale (II) tels que décrits ci-avant. Le nombre et la position du ou des groupes acide sulfonique peut varier.

Selon un mode de réalisation particulier, $c+d = 1$. Ainsi, le composé de formule (II)
10 est une anthraquinone monosulfonée.

Selon un mode de réalisation particulier, $a+b = 2$ et $c+d = 1$. Le composé de formule (II) peut être une dihydroxyanthraquinone monosulfonée. Selon un mode de réalisation, $a = 2$, $b = 0$, $c = 1$ et $d = 0$. Le composé de formule (II) peut être tout particulièrement choisi parmi l'acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique (également
15 appelé alizarine sulfonée).

Selon un mode de réalisation très préféré, la présente invention a pour objet un procédé de préparation de l'acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique



comprenant les étapes suivantes :

- 20 - faire réagir l'alizarine avec de l'oléum pour former l'acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique ;
- ajouter de l'eau et un liquide de pontage ;
- récupérer l'acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique sous forme solide ;
- et
- 25 - optionnellement éliminer le liquide de pontage.

La suite du procédé selon l'invention s'apparente à un procédé de cristallisation sphérique du composé anthraquinone sulfoné.

De manière générale, la cristallisation sphérique consiste à partir d'une solution d'un composé dissous dans un bon solvant. Cette solution est mélangée à un mauvais
30 solvant qui est miscible avec le bon solvant. L'affinité entre les solvants doit être plus forte que l'affinité entre le bon solvant et le composé. Ainsi, le composé précipite

immédiatement sous forme de cristaux. Un troisième solvant, nommé liquide de pontage, est ajouté en faible quantité et joue le rôle de lien entre les particules qui favorise leur agglomération. Ledit liquide de pontage, qui ne doit pas être miscible avec le mauvais solvant et qui doit mouiller les cristaux, collecte les cristaux qui sont en suspension dans le milieu en formant des pontages liquides entre les cristaux par capillarité et par tension interfaciale. Il est alors aisé de récupérer les agglomérats sphériques ainsi obtenus.

Le procédé selon l'invention comprend une étape consistant à ajouter au milieu réactionnel de l'eau et un liquide de pontage.

Le liquide de pontage peut être choisi parmi les liquides non miscibles avec l'eau et avec l'oléum, qui ne réagissent pas avec l'oléum, et qui ont au moins un faible effet solvant pour le composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II) produit par le procédé selon l'invention. De préférence le liquide de pontage est choisi dans le groupe constitué par le dichlorométhane, le dichloroéthane, les halogénures aromatiques, par exemple chlorobenzène et dichlorobenzène, les alkylaromatiques, par exemple toluène et xylène, les alcanes, par exemple heptane et hexane, les éthers aromatiques, par exemple anisole, gaiacol et guetol, les éthers aliphatiques encombrés, par exemple di-isopropyléther, MTBE, et dioxane, les esters aliphatiques encombrés, par exemple acétate d'isopropyle. De façon très préférée, le liquide de pontage selon la présente invention est le dichlorométhane.

La quantité d'eau ajoutée lors de cette étape doit être telle que la solubilité du produit solide à récupérer soit la plus faible possible dans le mélange eau- H_2SO_4 . De préférence, la quantité d'eau ajoutée lors de cette étape est de 2 à 5 fois le poids initial en acide sulfurique.

La quantité de liquide de pontage ajouté lors de cette étape doit être la plus faible possible mais en tout état de cause supérieure à la limite de solubilité de ce dernier dans le mélange eau- H_2SO_4 . De préférence, la quantité de liquide de pontage ajouté lors de cette étape est comprise entre 0,1 et 2 fois celle de solide à récupérer.

Le rapport volumique entre le liquide de pontage et le mélange eau/oléum est de préférence compris entre 0,1% et 30%.

Le liquide et l'eau peuvent être ajoutés consécutivement ou simultanément.

L'eau étant un non-solvant pour le composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II), celui-ci va former un précipité. Optionnellement, une étape intermédiaire de séparation dudit précipité est possible après l'ajout d'eau et avant l'ajout du liquide de pontage, par exemple par filtration.

Toutefois, les inventeurs ont découvert que, de façon tout à fait surprenante, le précipité obtenu après l'ajout unique d'eau pouvait être très fin et particulièrement difficile à séparer par filtration.

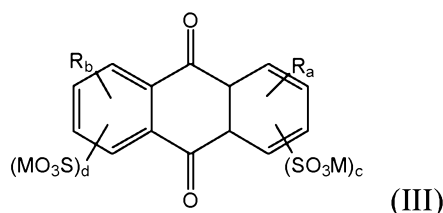
Après ajout du liquide de pontage, le composé anthraquinone sulfoné (II) s'agglomère selon le principe de la cristallisation sphérique. Les particules ainsi agglomérées peuvent être plus aisément séparées du milieu liquide.

L'étape de récupération du composé anthraquinone sulfoné (II) sous forme solide peut être choisie parmi les techniques typiques de la séparation solide/liquide. Elle peut notamment consister en une étape de filtration.

Enfin, selon une étape optionnelle du procédé selon l'invention, le liquide de pontage adhérent aux cristaux solides peut être éliminé selon les techniques connues de l'homme du métier et adapté à la nature dudit liquide de pontage. Il peut s'agir notamment d'une étape de séchage à une température supérieure à la température d'ébullition du liquide de pontage, par exemple à un séchage à une température comprise entre 40°C et 150°C, ou à un séchage sous vide. Le procédé selon la présente invention peut en outre comprendre une étape de séchage plus poussé de manière à éliminer toute trace d'eau résiduelle.

Le composé anthraquinone sulfoné (II) obtenu par le procédé selon la présente invention présente l'avantage d'avoir une pureté élevée. Tout particulièrement, le composé ne contient plus d'acide sulfurique. Le produit peut donc être aisément utilisé tel quel, sans purification additionnelle, ou bien réengagé dans une autre réaction.

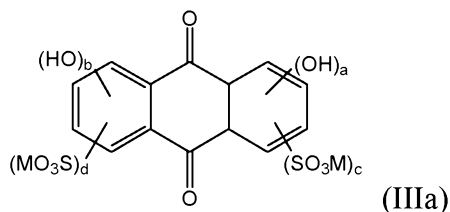
La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un sel d'un composé anthraquinone sulfoné de formule générale (III)



dans laquelle R, a, b, c et d ont les mêmes significations que précédemment, et M représente un cation ; comprenant les étapes suivantes :

- la préparation d'un composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II) selon le procédé décrit ci-avant ; et
- la salification dudit composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II) pour former le sel du composé anthraquinone sulfoné de formule générale (III).

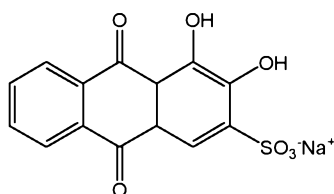
Selon un mode de réalisation très préféré, les groupes R représentent –OH. En conséquence, le composé de formule (III) peut être de préférence le composé de formule générale (IIIa) :



5 Le cation M est préférentiellement un cation métallique, plus préférentiellement un cation d'un métal alcalin, et encore plus préférentiellement le cation sodium Na⁺.

L'étape de salification peut notamment être réalisée par ajout d'une base d'un métal alcalin, typiquement NaOH.

10 Selon un mode de réalisation très préféré, la présente invention a pour objet un procédé de préparation du sel de sodium de l'acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique



comprenant les étapes suivantes :

- 15 - la préparation de l'acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique selon le procédé décrit ci-avant ; et
- la salification dudit acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique pour former le sel de sodium de l'acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique.

20 Les sels d'anthraquinone sulfonée (III) obtenus par le procédé selon la présente invention présente l'avantage de ne pas être mélangés à des sels de sulfate. Ils ne nécessitent pas de purification additionnelle.

La présente invention va maintenant être illustrée par des exemples qui ne présentent pas un caractère limitatif à l'invention.

25

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation d'alizarine sulfonée

Dans un réacteur muni d'une agitation mécanique, on a introduit sous atmosphère inerte 30.57 g d'alizarine et 135 g d'acide sulfurique à 98 %. Le milieu a été porté à 130°C et 110 g d'oléum à 20% de SO₃ en poids ont été introduits. Le milieu a été agité à cette température pendant 2h30 avant d'être refroidi à température ambiante.

- 5 630 mL d'eau et 194 mL de dichlorométhane ont été ajoutés. Le précipité obtenu a été filtré et lavée à l'eau.

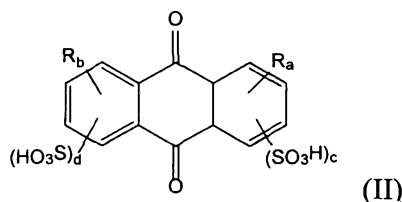
Après séchage sous vide, on a recueilli 38,7 g d'alizarine sulfonée.

Exemple 2 : Préparation du sel de sodium d'alizarine sulfonée (Alizarine Red S)

- 10 Les 38,7 g d'alizarine sulfonée obtenus à l'exemple 1 ont été neutralisés en phase aqueuse par 4.87 g d'hydroxyde de sodium pour conduire à une solution aqueuse sel de sodium d'alizarine sulfonée.

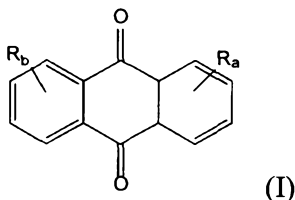
REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II)



dans laquelle les groupes R peuvent être identiques ou différents et représentent, indépendamment les uns des autres, un groupe choisi parmi -OH, alkyle, aryle et halogène ; et a, b, c et d représentent des nombres entiers choisis indépendamment les uns des autres parmi 0, 1, 2, 3 ou 4, à condition que $a+b = 0, 1, 2, 3$ ou 4 et $c+d = 1, 2, 3$ ou 4 ; comprenant les étapes suivantes :

- faire réagir un composé anthraquinone de formule générale (I)



avec de l'oléum pour former le composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II) ;

- ajouter de l'eau et un liquide de pontage ;
- récupérer le composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II) sous forme solide ; et
- optionnellement éliminer le liquide de pontage.

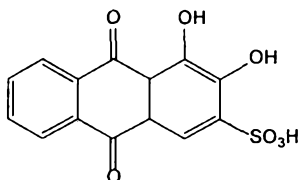
2. Procédé de préparation d'un composé anthraquinone sulfoné selon la revendication 1, caractérisé en ce que les groupes R représentent -OH.

3. Procédé de préparation d'un composé anthraquinone sulfoné selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que $a = b = 0$.

4. Procédé de préparation d'un composé anthraquinone sulfoné selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que $a+b = 1, 2, 3$ ou 4.

5. Procédé de préparation d'un composé anthraquinone sulfoné selon la revendication 4, caractérisé en ce que $a = 2$ et $b = 0$.

6. Procédé de préparation d'un composé anthraquinone sulfoné selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un procédé de préparation de l'acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique

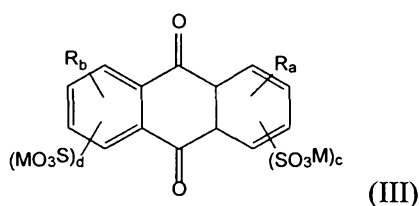


comprenant les étapes suivantes :

- faire réagir l'alizarine avec de l'oléum pour former l'acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique ;
- ajouter de l'eau et un liquide de pontage ;
- récupérer l'acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique sous forme solide ; et
- optionnellement éliminer le liquide de pontage.

7. Procédé de préparation d'un composé anthraquinone sulfoné selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le liquide de pontage est choisi dans le groupe constitué par le dichlorométhane, le dichloroéthane, les halogénures aromatiques, par exemple chlorobenzène et dichlorobenzène, les alkylaromatiques, par exemple toluène et xylène, les alcanes, par exemple heptane et hexane, les éthers aromatiques, par exemple anisole, gaiacol et guetol, les éthers aliphatiques encombrés, par exemple di-isopropyléther, MTBE, et dioxane, les esters aliphatiques encombrés, par exemple acétate d'isopropyle ; et de façon préférée, le liquide de pontage est le dichlorométhane.

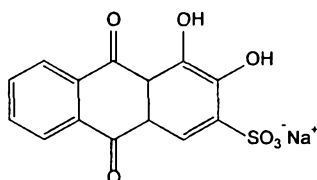
8. Procédé de préparation d'un sel d'un composé anthraquinone sulfoné de formule générale (III)



dans laquelle les groupes R peuvent être identiques ou différents et représentent, indépendamment les uns des autres, un groupe choisi parmi -OH, alkyle, aryle et halogène ; et a, b, c et d représentent des nombres entiers choisis indépendamment les uns des autres parmi 0, 1, 2, 3 ou 4, à condition que $a+b = 0, 1, 2, 3$ ou 4 et $c+d = 1, 2, 3$ ou 4, et M représente un cation ; comprenant les étapes suivantes :

- la préparation d'un composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II) selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ; et
- la salification dudit composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II) pour former le sel du composé anthraquinone sulfoné de formule générale (III).

9. Procédé de préparation d'un sel d'un composé anthraquinone sulfoné selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un procédé de préparation du sel de sodium de l'acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique



comprenant les étapes suivantes :

- la préparation de l'acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ; et
- la salification dudit acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique pour former le sel de sodium de l'acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 845855
FR 1759806

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	CN 103 058 896 A (TIANJIN CHEM REAGENT RES INST) 24 avril 2013 (2013-04-24) * Voir les exemples; revendications * -----	1-9	C07C309/44
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 juin 2018		Menchaca, Roberto	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1759806 FA 845855

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **29-06-2018**

Les renseignements fournis sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 15.05.2010.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 103058896	A	24-04-2013	AUCUN