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 6 :		(11) Numéro de publication internationale:
C07D 307/46	A1	WO 96/17837
		(43) Date de publication internationale: 13 juin 1996 (13.06.96)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01614

(22) Date de dépôt international: 6 décembre 1995 (06.12.95)

(30) Données relatives à la priorité:
94/14959 7 décembre 1994 (07.12.94) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: AGRICHIMIE [FR/FR]; Parc d'Activité du Robert, F-97231 Le Robert (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: DURAND, Germain-Robert [FR/FR]; 100, avenue Jean-Moulin, F-34830 Clapiers (FR). FAUGERAS, Pierre [FR/FR]; 10, rue de Pierrelatte, F-30130 Pont-Saint-Esprit (FR). LAPORTE, Françoise [FR/FR]; Chemin de Malmont, F-30165 Saint-Laurent-des-Arbres (FR). MOREAU, Claude [FR/FR]; 11, rue du Pré Saint-Michel, F-34880 Laverune (FR). NEAU, Marie-Claude [FR/FR]; Borde Haute, F-31290 Gardouch (FR). ROUX, Gabriel [FR/FR]; 7, rue des Lilas, F-38240 Meylan (FR). TROUSSELIER, Sylvie [FR/FR]; Résidence Castelnau Bâtiment B2, 23, avenue de la Galine, F-34170 Castelnau-le-Lez (FR).

(74) Mandataire: CABINET BARRE LAFORGUE & ASSOCIES; 95, rue des Amidonniers, F-31000 Toulouse (FR).

(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, CZ, FI, JP, KR, MX, RU, SK, TT, UA, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR MAKING HYDROXYMETHYLFURFURAL FROM ALDOHEXOSE

(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION D'HYDROXYMETHYLFURFURAL A PARTIR D'ALDOHEXOSE

(57) Abstract

A method for making hydroxymethylfurfural from a liquid medium containing at least one aldohexose or a saccharide capable of releasing at least one aldohexose, wherein the liquid is heated to a temperature higher than 100 °C in the presence of two separate acidic catalysts at once. The first catalyst consists of an aluminosilicate in proton form having an Si/Al ratio lower than 4, while the second is an aluminosilicate in proton form having an Si/Al ratio higher than 5.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de fabrication d'hydroxyméthylfurfural à partir d'un milieu liquide comprenant au moins un aldohexose ou un oside susceptible de libérer au moins un aldohexose, dans lequel on chauffe le liquide à une température supérieure à 100 °C en présence simultanément de deux catalyseurs acides distincts dont le premier est constitué d'un aluminosilicate sous forme protonique et de rapport Si/Al inférieur à 4, et dont le second est un aluminosilicate sous forme protonique, de rapport Si/Al supérieur à 5.

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
AU	Australie
BB	Barbade
BE	Belgique
BF	Burkina Faso
BG	Bulgarie
BJ	Bénin
BR	Brésil
BY	Bélarus
CA	Canada
CF	République centrafricaine
CG	Congo
CH	Suisse
CI	Côte d'Ivoire
CM	Cameroun
CN	Chine
CS	Tchécoslovaquie
CZ	République tchèque
DE	Allemagne
DK	Danemark
ES	Espagne
FI	Finlande
FR	France
GA	Gabon
GB	Royaume-Uni
GE	Géorgie
GN	Guinée
GR	Grèce
HU	Hongrie
IE	Irlande
IT	Italie
JP	Japon
KE	Kenya
KG	Kirghizistan
KP	République populaire démocratique de Corée
KR	République de Corée
KZ	Kazakhstan
LI	Liechtenstein
LK	Sri Lanka
LU	Luxembourg
LV	Lettonie
MC	Monaco
MD	République de Moldova
MG	Madagascar
ML	Mali
MN	Mongolie
MR	Mauritanie
MW	Malawi
NE	Niger
NL	Pays-Bas
NO	Norvège
NZ	Nouvelle-Zélande
PL	Pologne
PT	Portugal
RO	Roumanie
RU	Fédération de Russie
SD	Soudan
SE	Suède
SI	Slovénie
SK	Slovaquie
SN	Sénégal
TD	Tchad
TG	Togo
TJ	Tadjikistan
TT	Trinité-et-Tobago
UA	Ukraine
US	Etats-Unis d'Amérique
UZ	Ouzbékistan
VN	Viet Nam

PROCEDE DE FABRICATION D'HYDROXYMETHYLFURFURAL A PARTIR D'ALDOHEXOSE

L'invention concerne un procédé de fabrication d'hydroxyméthyl-5 furane carboxaldéhyde-2, plus souvent désigné hydroxyméthylfurfural (HMF), à partir d'un milieu liquide comprenant au moins un aldohexose et/ou au moins un oside susceptible de libérer au moins un aldohexose.

Le HMF peut être fabriqué en milieu organique (FR 2 669 635) ou en milieu aqueux (WO 92/10486) à partir de fructose ou de polyfructanes. En particulier, la synthèse du HMF peut être obtenue par chauffage du milieu en présence d'un catalyseur hétérogène acide.

Cependant, si la synthèse est relativement satisfaisante à partir des cétohexoses, la transformation des aldohexoses, notamment du glucose, dans les conditions décrites par l'art antérieur est, en pratique, quasiment nulle. Or, les solutions sucrées disponibles sur le marché à moindre coût comprennent souvent soit des osides (saccharose, inuline, amidon...) libérant au moins un aldohexose par hydrolyse, soit des sucres invertis obtenus par hydrolyse de ces osides, sous forme d'un mélange de sucres simples comprenant une forte proportion d'aldohexose(s). Les procédés connus nécessitent donc d'effectuer une séparation préalable ou ultérieure des sucres non transformés, et notamment des aldohexoses tels que le glucose.

L'invention vise à pallier ces inconvénients en proposant un procédé de fabrication de HMF à partir d'un milieu liquide sucré pouvant comprendre une proportion quelconque d'au moins un aldohexose et notamment qui est constitué d'une solution ou d'un sirop d'aldohexose(s).

Ainsi, l'invention vise à proposer un procédé de fabrication de HMF à partir d'une solution sucrée ou d'un sirop pouvant comprendre une forte proportion d'aldohexose(s) (tels que le glucose, le

galactose, le mannose ou l'idose) et/ou de polysaccharide(s) (tels que la cellulose, l'amidon, ...) et/ou d'oligoholoside(s) (tels que le saccharose, le lactose, le maltose, le cellobiose...), avec des rendements de transformation des sucres et de production de HMF suffisamment élevés pour envisager une production industrielle rentable. L'invention vise en particulier à proposer un procédé de fabrication de HMF à partir d'une solution sucrée ou d'un sirop, dont les sucres sont uniquement constitués d'aldohexose(s) et/ou de polysaccharide(s) et/ou d'oligoholoside(s).

L'invention vise aussi à diminuer le coût de la préparation du HMF en abaissant le prix de la matière première sans augmenter celui du procédé.

L'invention a en particulier pour objet d'autoriser l'utilisation directe d'une plus grande variété de solutions sucrées à titre de matière première pour la fabrication du HMF, y compris des solutions sucrées extraites de produits naturels (topinambours, betteraves, cannes à sucre, maïs, blé...) ou des solutions sucrées issues de l'hydrolyse de sucres d'origine naturelle (qui comprennent autant d'aldohexoses que de cétohexoses et des osides résiduels). L'invention a aussi pour objet de diminuer voire supprimer le coût des étapes de séparation, et d'augmenter le taux de transformation des sucres en HMF.

L'invention vise en particulier à proposer un tel procédé de fabrication en une seule étape, pouvant être mis en oeuvre en continu, et produisant une solution de HMF d'une grande pureté.

L'invention vise aussi à proposer un tel procédé de fabrication de HMF par catalyse hétérogène acide et chauffage en une seule étape, rapide, peu polluant, rentable quelles que soient la taille et la capacité de l'installation, notamment avec des installations de taille et capacité faibles ou moyennes.

Pour ce faire, l'invention concerne un procédé de fabrication d'hydroxyméthylfurfural (HMF) à partir d'un milieu liquide comprenant au moins un

aldohexose et/ou au moins un oside susceptible de libérer au moins un aldohexose, dans lequel on chauffe le milieu liquide à une température supérieure à 100° C en présence d'une catalyse hétérogène acide, caractérisé en ce qu'on met le milieu liquide simultanément au contact d'au moins deux catalyseurs acides distincts dont le premier est un aluminosilicate sous forme protonique, et de rapport Si/Al inférieur à 4, notamment compris entre 2 et 4, et dont le second est un aluminosilicate sous forme protonique, et de rapport Si/Al supérieur à 5.

On a en effet constaté que la combinaison de deux catalyseurs acides hétérogènes dont le premier est plus faiblement acide au sens de BRONSTED tandis que le second est plus fortement acide permet d'obtenir un taux de transformation élevé des aldohexoses sans par ailleurs produire d'inconvénients. Dans un procédé selon l'invention, on utilise donc deux catalyseurs acides (sous forme protonique) présentant des acidités de BRONSTED différentes.

Selon l'invention, ledit second catalyseur est une zéolithe choisie pour transformer les cétohexoses -notamment le fructose- en HMF avec une sélectivité de transformation supérieure à 90 % lorsqu'elle est utilisée seule, dans les conditions opératoires de la réaction (température, pression, concentrations initiales, débits...), et ledit premier catalyseur est une zéolithe dont l'acidité (au sens de BRONSTED) est plus faible que celle dudit second catalyseur. De préférence et selon l'invention, le second catalyseur est choisi pour transformer les cétohexoses -notamment le fructose- en HMF avec un rendement en HMF supérieur à 50 % lorsqu'il est utilisé seul dans les conditions opératoires de la réaction.

Selon l'invention, le milieu liquide est une solution aqueuse concentrée, notamment un sirop, comprenant plus de 150 g/l d'aldohexose(s) et/ou d'oside(s).

Avantageusement et selon l'invention, ledit premier catalyseur est une zéolithe, notamment une faujasite Y sous forme protonique. Avantageusement et selon l'invention, le rapport Si/Al de ce premier catalyseur est de l'ordre de 2,5 à 3.

Selon l'invention, ledit premier catalyseur a avantageusement une structure tridimensionnelle présentant des pores d'environ 7,5 Å de diamètre reliés à des cages d'environ 13 Å de diamètre arrangées en symétrie cubique.

Selon l'invention, ledit second catalyseur est une zéolithe, notamment une mordénite H, et son rapport Si/Al est de l'ordre de 5 à 20, notamment de l'ordre de 10.

Selon l'invention, on chauffe le milieu liquide à une température supérieure à 150° C et inférieure à 200° C, notamment de l'ordre de 175° C.

Avantageusement et selon l'invention, le procédé peut être mis en oeuvre en continu. Pour ce faire, on fait circuler le milieu liquide en continu dans au moins un réacteur multi-étage -notamment une colonne pulsée- en présence des catalyseurs en suspension à co-courant du milieu liquide et on extrait le HMF en continu dans un solvant non miscible avec le milieu liquide circulant à contre-courant. Le solvant est de préférence un solvant organique, notamment la MIBC (méthylisobutylcétone).

Les colonnes pulsées sont des dispositifs connus multicontacts verticaux d'extraction ou de séparation dans lesquels on peut entretenir des pulsations (cf par exemple le document "Pulsed Perforated-Plate Columns, D.H. Logsdail, M.J. Slaten, Handbook of Solvent Extraction, Teh C.Lo Malcom H.I. Baird, Carl Hanson, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991, 11-2, p 355-372, incorporé par référence à la présente description).

Il est à noter que dans un procédé selon l'invention, la colonne pulsée fait office non pas uniquement de séparateur, mais également et surtout de réacteur multicontact continu. On réalise ainsi

simultanément dans la colonne pulsée, en une seule étape, la réaction et l'extraction sélective en continu du produit de réaction.

L'invention permet l'obtention en continu en une seule étape de cétoses par isomérisation d'aldoses.

Il est à noter à cet égard que les caractéristiques combinées de l'invention permettent l'obtention de ce résultat par le fait qu'il est possible d'opérer avec des sirops concentrés (Brix supérieur à 65) à haute température, avec une faible durée de réaction, les conditions réactionnelles déplaçant l'équilibre fortement.

L'invention concerne en outre un procédé comprenant en combinaison tout ou partie des caractéristiques mentionnées ci-dessus ou ci-après.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante qui se réfère à la figure unique annexée qui est un schéma d'un étage de colonne pulsée d'une installation de mise en oeuvre d'un procédé selon l'invention.

Cette installation comprend une alimentation 1 en solution sucrée, et des alimentations 2, 3 de catalyseurs acides. L'alimentation 2 fournit le premier catalyseur qui est par exemple une faujasite Y sous forme protonique en poudre de rapport SiO_2/Al_2O_3 de 6,5 (soit un rapport Si/Al de 3,25). Cette zéolithe définit des pores de 0,75 nanomètre de diamètre reliés à des cages de 1,3 nanomètre de diamètre dans une structure cubique symétrique.

L'alimentation 3 fournit le second catalyseur, qui est par exemple formé d'une mordénite sous forme protonique de rapport Si/Al de l'ordre de 10. Ce catalyseur se présente également sous forme pulvérulente.

Les deux catalyseurs sont mélangés en suspension à la solution sucrée dans un mélangeur 4. Le mélange obtenu est introduit à la partie supérieure 5 d'une colonne pulsée 6. La colonne pulsée 6 est contrôlée en température. Selon l'invention, la température est supérieure à 150° C, notamment de l'ordre de 175° C.

Simultanément, on introduit en continu à la partie inférieure 7 de la colonne pulsée 6, un solvant d'extraction du HMF produit. La solution sucrée étant avantageusement une solution aqueuse, le solvant d'extraction utilisé est avantageusement la MIBC. En partie supérieure 5 de la colonne pulsée 6, on récupère le solvant d'extraction qui a circulé à contre-courant et qui est chargé en HMF. Ce solvant chargé en HMF est passé à travers un évaporateur 8 qui fournit en sortie 9 une solution concentrée de HMF exempte de sucres et de sous-produits, et notamment exempte d'aldohexoses.

A la partie inférieure 7 de la colonne pulsée 6, on récupère le reliquat de solution sucrée non transformée en HMF avec les catalyseurs en suspension. Ce mélange est passé au travers d'un filtre 10 qui permet de séparer les phases liquides et solides. La phase solide constituée des catalyseurs est recyclée directement ou à travers un four de régénération 11, ou par tout autre procédé de régénération, dans le mélangeur 4. La phase liquide est évacuée directement ou vers un épurateur.

Avec une telle installation, on peut produire en continu une solution concentrée de HMF pure à partir d'une solution sucrée introduite en continu par l'alimentation 1, et qui peut comprendre une proportion quelconque, importante ou non, d'aldohexoses ou d'osides susceptibles de libérer des aldohexoses. Par exemple, cette solution peut être composée de saccharose ou d'une solution de sucres invertis (50 % de glucose et 50 % de fructose) ou d'une solution de fructose et de glucose comprenant une proportion plus importante de glucose, voire même d'une solution de glucose pure. Il est à noter que dans le cas où la solution de départ comprend des osides, on réalise en une seule étape dans la colonne pulsée 1 en continu, l'hydrolyse des osides en sucres simples (aldohexoses ou cétohexoses) et la transformation de ces sucres simples en HMF.

Il est également à noter que dans un procédé selon l'invention de transformation des aldohexoses

en HMF, on choisit les conditions opératoires de la réaction pour minimiser la production de produits de dégradation ou sous-produits de la réaction autres que les sucres et le HMF. Dès lors, la sélectivité et le rendement de la réaction globale en HMF ne constituent pas les seuls critères à optimiser.

EXEMPLE COMPARATIF 1

Dans un autoclave de 4 litres, on introduit 2,5 litres de MIBC ayant un taux de phase organique sur la phase aqueuse de 6,5, et 350 ml de solution aqueuse de glucose concentrée à 200 g/l, ainsi que de la mordénite sous forme protonique à raison de 10 g pour 65 g de glucose, soit 10,8 g. L'autoclave est chauffé à 165° C et placé sous une pression de 10 bars. Après agitation pendant 30 minutes, on détermine, notamment par chromatographie liquide haute pression HPLC, les teneurs en HMF, fructose, glucose, mannose en solution. On obtient ainsi les taux molaires de transformation du glucose initial en produits en solution, c'est-à-dire non compris les produits adsorbés sur les solides.

On obtient un taux molaire de transformation du glucose en HMF (nombre de moles de HMF en solution obtenu/nombre de moles de glucose initial) de 8 %. Le taux molaire de transformation du glucose en HMF et fructose est de 15 %. Le taux molaire de transformation totale en HMF, fructose et mannose, est de 17 %.

EXEMPLE 2

Dans les mêmes conditions opératoires que celles mentionnées à l'exemple 1, on rajoute simultanément de la faujasite sous forme protonique de rapport Si/Al égal à 3,25. Dans cet exemple, le poids de faujasite utilisé était la moitié du poids de mordénite, soit 5,4 g. On obtient un taux molaire de transformation du glucose en HMF de 10 %. Le taux molaire de transformation du glucose en HMF et fructose est de 28 %. Le taux molaire de transformation totale en HMF, fructose et mannose est de 33 %.

EXEMPLE 3

Cet exemple est identique à l'exemple 2 mais on utilise un poids de faujasite identique au poids de mordénite, soit 10,8 g. Le taux molaire de transformation en HMF est de 13 %. Le taux molaire de transformation en HMF et fructose est de 34 %. Le taux molaire de transformation totale en HMF, fructose et mannose est de 41 %.

EXEMPLE 4

Cet exemple est identique à l'exemple 2, mais on utilise un poids de faujasite qui est le double du poids de mordénite, soit 21,6 g.

Le taux molaire de transformation en HMF est de 12 %. Le taux molaire de transformation en HMF et fructose est de 35,5 %. Le taux molaire de transformation totale en HMF, fructose et mannose est de 43,5 %.

On note ainsi entre l'exemple comparatif 1 et l'exemple 2 que la transformation totale du glucose en HMF et en précurseurs directs du HMF (fructose et mannose) est doublée par la seule adjonction d'une quantité faible de faujasite. La transformation est encore améliorée dans les exemples 3 et 4. Néanmoins, entre les exemples 3 et 4, la transformation n'est pas nettement améliorée. Par contre, on constate dans l'exemple 4 une augmentation sensible de production de sous-produits indésirables.

L'extraction du HMF en continu dans le solvant à contre-courant dans une installation telle que celle de la figure permettra de déplacer l'équilibre de la transformation du fructose, et même du mannose en HMF, et d'obtenir une bonne conversion et une bonne sélectivité du procédé.

On peut ainsi préparer directement et en une seule opération du HMF à partir du glucose, ou d'un mélange d'oses constitué d'aldohexoses ou comprenant des aldohexoses comme le glucose, ou à partir d'un oside précurseur d'aldohexose(s), en optimisant les quantités relatives des deux catalyseurs.

REVENDICATIONS

1/ - Procédé de fabrication d'hydroxy-méthyl-furfural (HMF) à partir d'un milieu liquide comprenant au moins un aldohexose et/ou au moins un oside susceptible de libérer au moins un aldohexose, dans lequel on chauffe le milieu liquide à une température supérieure à 100° C en présence d'une catalyse hétérogène acide, caractérisé en ce qu'on met le milieu liquide simultanément au contact d'au moins deux catalyseurs acides distincts dont le premier est un aluminosilicate sous forme protonique et de rapport Si/Al inférieur à 4, et dont le second est un aluminosilicate sous forme protonique et de rapport Si/Al supérieur à 5.

2/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit second catalyseur est une zéolithe choisie pour procurer une sélectivité de transformation des cétohexoses en HMF supérieure à 90 % dans les conditions opératoires de la réaction, et en ce que ledit premier catalyseur est une zéolithe dont l'acidité est plus faible que celle dudit second catalyseur.

3/ - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ledit second catalyseur est choisi pour transformer les cétohexoses en HMF avec un rendement en HMF supérieur à 50 % lorsqu'il est utilisé seul dans les conditions opératoires de la réaction.

4/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit premier catalyseur est une faujasite Y sous forme protonique.

5/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit premier catalyseur a un rapport Si/Al de l'ordre de 2,5 à 3.

6/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit second catalyseur est une mordénite sous forme protonique.

7/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit second catalyseur a un rapport Si/Al de l'ordre de 5 à 20.

8/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le milieu liquide est une solution aqueuse concentrée.

9/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la solution aqueuse est un sirop comprenant plus de 150 g/l d'aldohexose ou d'oside.

10/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on chauffe le milieu liquide à une température supérieure à 150° C et inférieure à 200° C, notamment de l'ordre de 175° C.

11/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on fait circuler le milieu liquide en continu dans au moins un réacteur multi-étage -notamment une colonne pulsée- en présence des catalyseurs à co-courant du milieu liquide et en ce qu'on extrait le HMF en continu dans un solvant non miscible avec le milieu liquide circulant à contre-courant.

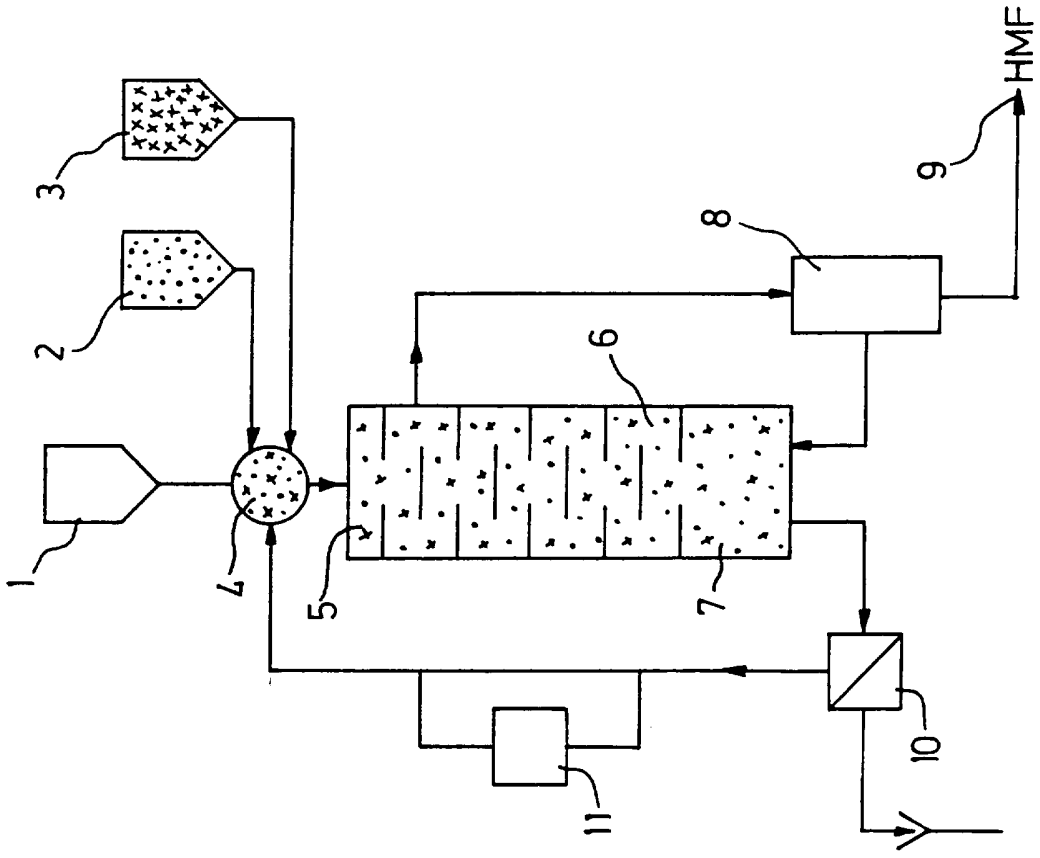


Figure unique

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interi ial Application No
PCT/FR 95/01614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D307/46

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)
IPC 6 C07D

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 practical, 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.
Y	WO,A,92 10486 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 25 June 1992 cited in the application see claims	1-11
Y	FR,A,2 663 933 (BEGHIN-SAY S. A.) 3 January 1992 see claims	1-11
Y	FR,A,2 669 635 (FURCHIM) 29 May 1992 cited in the application see claims	1-11
A	GB,A,2 058 070 (ROQUETTE FRERES) 8 April 1981 see claims	1-11

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 February 1996	1.3.9 6

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Chouly, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nal Application No
PCT/FR 95/01614

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 551 754 (ROQUETTE FRERES) 15 March 1985 see claims	1-11
A	GB,A,876 463 (ATLAS POWDER CO.) 6 September 1961 see claims	1-11
A	GB,A,817 139 (QUINTIN PEARSON PENISTON) 22 July 1959 see claims	1-11

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten ıal Application No
PCT/FR 95/01614

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9210486	25-06-92	FR-A-	2670209	12-06-92
		CA-A-	2097812	08-06-92
		EP-A-	0561928	29-09-93
		JP-T-	6504272	19-05-94
FR-A-2663933	03-01-92	FR-A-	2664273	10-01-92
FR-A-2669635	29-05-92	NONE		
GB-A-2058070	08-04-81	FR-A-	2464260	06-03-81
		CH-A-	645888	31-10-84
		DE-A-	3033527	02-04-81
		US-A-	4339387	13-07-82
FR-A-2551754	15-03-85	CH-A-	662353	30-09-87
		DE-A-	3433837	25-04-85
		GB-A,B	2147895	22-05-85
		US-A-	4590283	20-05-86
GB-A-876463		NONE		
GB-A-817139		NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 95/01614

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07D307/46

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO,A,92 10486 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 25 Juin 1992 cité dans la demande voir revendications	1-11
Y	FR,A,2 663 933 (BEGHIN-SAY S. A.) 3 Janvier 1992 voir revendications	1-11
Y	FR,A,2 669 635 (FURCHIM) 29 Mai 1992 cité dans la demande voir revendications	1-11
A	GB,A,2 058 070 (ROQUETTE FRERES) 8 Avril 1981 voir revendications	1-11

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"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 après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant 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 par rapport au document considéré isolément

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

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

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
22 Février 1996	1. 03. 96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Chouly, J

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 95/01614

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	FR,A,2 551 754 (ROQUETTE FRERES) 15 Mars 1985 voir revendications ---	1-11
A	GB,A,876 463 (ATLAS POWDER CO.) 6 Septembre 1961 voir revendications ---	1-11
A	GB,A,817 139 (QUINTIN PEARSON PENISTON) 22 Juillet 1959 voir revendications -----	1-11

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/FR 95/01614

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO-A-9210486	25-06-92	FR-A-	2670209	12-06-92
		CA-A-	2097812	08-06-92
		EP-A-	0561928	29-09-93
		JP-T-	6504272	19-05-94
FR-A-2663933	03-01-92	FR-A-	2664273	10-01-92
FR-A-2669635	29-05-92	AUCUN		
GB-A-2058070	08-04-81	FR-A-	2464260	06-03-81
		CH-A-	645888	31-10-84
		DE-A-	3033527	02-04-81
		US-A-	4339387	13-07-82
FR-A-2551754	15-03-85	CH-A-	662353	30-09-87
		DE-A-	3433837	25-04-85
		GB-A,B	2147895	22-05-85
		US-A-	4590283	20-05-86
GB-A-876463		AUCUN		
GB-A-817139		AUCUN		