

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2019/076774 A1**

(43) Date de la publication internationale  
25 avril 2019 (25.04.2019)

(51) Classification internationale des brevets :

C07C 303/06 (2006.01) C07C 309/35 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2018/077954

(22) Date de dépôt international :

12 octobre 2018 (12.10.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

1759806 19 octobre 2017 (19.10.2017) FR

(71) Déposant : RHODIA OPERATIONS [FR/FR] ; 25 rue de Clichy, 75009 Paris (FR).

(72) Inventeurs : DAMBRIN, Valéry ; 18 Impasse Le Pin, 69230 Saint Genis-Laval (FR). DEJOUX, Michael ; 19-3 avenue Auguste Wissel, 69250 Neuville-sur-Saône (FR).

(74) Mandataire : MROSS, Stefan et al. ; 85 avenue des Frères Perret RIC Lyon, BP 62, 69192 Saint Fons (FR).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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) 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, ST, 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))

(54) Title: METHOD OF PRODUCING SULPHONATED ANTHRAQUINONE COMPOUNDS, AND DERIVATIVES OF SAME

(54) Titre : PROCÉDE DE PREPARATION DE COMPOSES ANTHRAQUINONES SULFONES ET DE SES DERIVES

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a sulphonated anthraquinone compound by reacting an anthraquinone compound with oleum, then adding water and a bridging liquid, recovering the sulphonated anthraquinone compound in solid form, and optionally removing said bridging liquid.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation d'un composé anthraquinone sulfoné par réaction entre un composé anthraquinone avec de l'oléum, puis ajout d'eau et d'un liquide de pontage, récupération du composé anthraquinone sulfoné sous forme solide, et optionnellement élimination du liquide de pontage.



WO 2019/076774 A1

PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES ANTHRAQUINONES SULFONES  
ET DE SES DERIVES

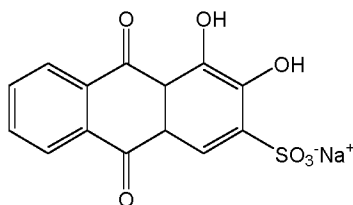
5 DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

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.

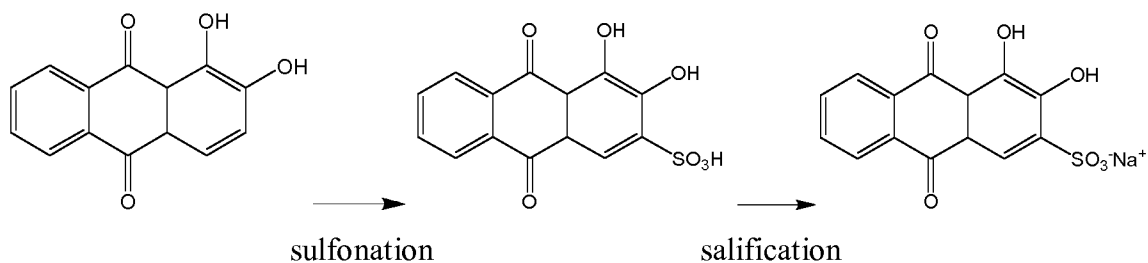


20

« 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.

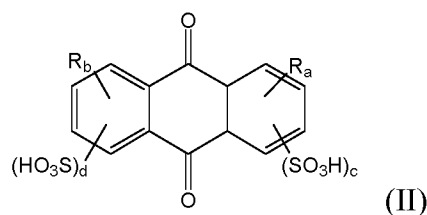


L'étape de sulfonation est conduite typiquement par ajout d'oléum en excès par rapport à l'alizarine. Cette étape présente l'inconvénient majeur de générer de grandes quantités de sulfates. Lesdits sulfates se retrouvent après l'étape de salification avec le produit final. Pour obtenir un produit de 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'antraquinones 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

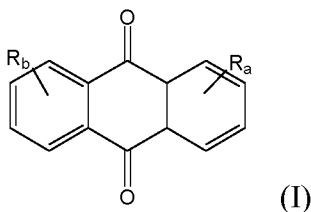
L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un composé anthraquinone sulfoné de formule générale (II)



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)

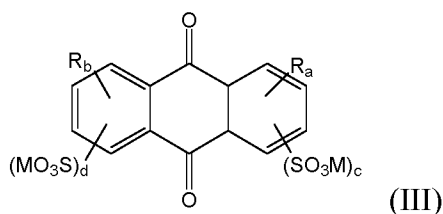
3



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
- 5 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)



10 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)
- 15 pour former le sel du composé anthraquinone sulfoné de formule générale (III).

## DESCRIPTION DE L'INVENTION

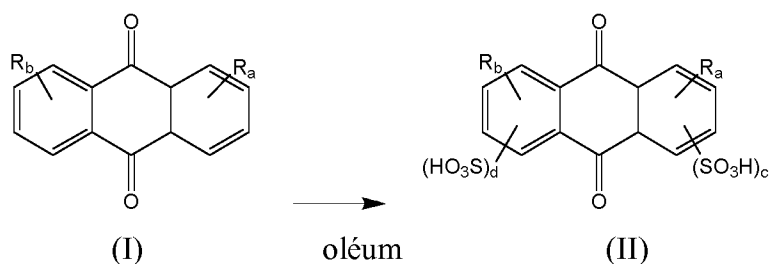
Dans l'exposé qui suit, l'expression « compris entre ... et ... » doit être comprise comme incluant les bornes citées.

20 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 naphthyl. Lorsque le groupe est un groupe polycyclique, les cycles peuvent être condensés ou liés par une liaison  $\sigma$  (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.

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.

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) :



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.

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).

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 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 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 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 (*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 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  $\text{SO}_3$  en poids, de l'oléum à 40% de  $\text{SO}_3$  en poids ou de l'oléum à 65% de  $\text{SO}_3$  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.

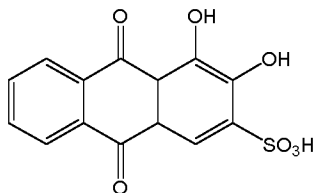
La réaction de sulfonation est de préférence réalisée à une température comprise entre 0°C et 150°C, de préférence entre 50°C et 130°C, et de préférence sous atmosphère inerte.

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) 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 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 :

- 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.

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 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.

5 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  
10 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,  
15 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De préférence, la quantité d'eau ajoutée lors de cette étape est de 2 à 5 fois le poids initial en  
20 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 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.

25 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  
30 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.

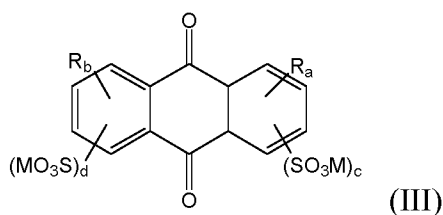
Après ajout du liquide de pontage, le composé anthraquinone sulfoné (II) s'agglomère selon le principe de la cristallisation sphérique. Les particules ainsi agglomérées peuvent être plus aisément séparées du milieu liquide.

L'étape de récupération du composé anthraquinone sulfoné (II) sous forme solide  
5 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  
10 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.

15 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.

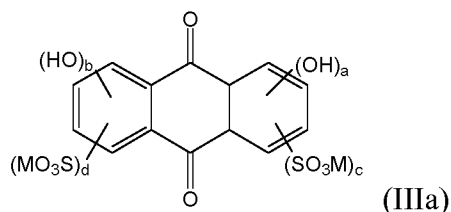
La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un sel  
20 d'un composé anthraquinone sulfoné de formule générale (III)



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)  
25 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).

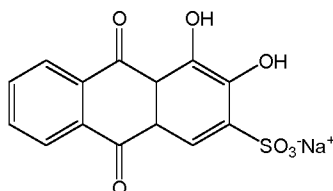
Selon un mode de réalisation très préféré, les groupes R représentent -OH. En conséquence, le composé de formule (III) peut être de préférence le composé de formule  
30 générale (IIIa) :



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

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

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 :
- 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.

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.

## 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 SO<sub>3</sub> en poids ont été introduits. Le milieu a été agité à cette température pendant 2h30 avant d'être refroidi à température ambiante.

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

5       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)

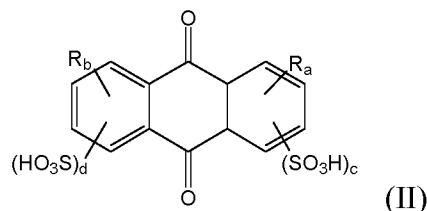
Les 38,7 g d'alizarine sulfonée obtenus à l'exemple 1 ont été neutralisés en phase aqueuse par 4.87 g d'hydroxyde de sodium pour conduire à une solution aqueuse sel de sodium d'alizarine sulfonée.

10

## REVENDEICATIONS

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

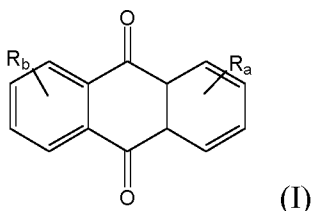
5



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 ;

10 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) ;

- 15
- 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.

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

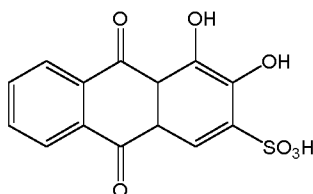
3. Procédé de préparation d'un composé anthraquinone sulfoné selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que  $a = b = 0$ .

25

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 :

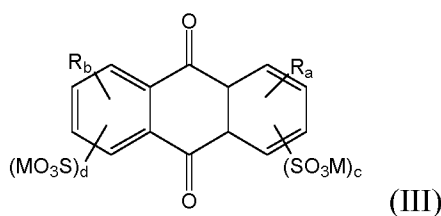
- faire réagir l'alizarine avec de l'oléum pour former l'acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique ;
- ajouter de l'eau et un liquide de pontage ;
- récupérer l'acide 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonique sous forme solide ;
- et
- optionnellement éliminer le liquide de pontage.

15

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.

25

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



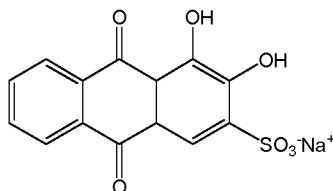
dans laquelle les groupes R peuvent être identiques ou différents et représentent, indépendamment les uns des autres, un groupe choisi parmi -OH, alkyle, aryle et halogène ; et a, b, c et d représentent des nombres entiers choisis indépendamment les uns des autres parmi 0, 1, 2, 3 ou 4, à condition que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

5 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).

10

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



15 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.

20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2018/077954

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C07C303/06 C07C309/35  
 ADD.

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)  
 EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103 058 896 A (TIANJIN CHEM REAGENT RES INST) 24 April 2013 (2013-04-24) cited in the application Voir les exemples; revendications -----	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  4 January 2019	Date of mailing of the international search report  16/01/2019
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Menchaca, Roberto
--	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/077954

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 103058896	A	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/077954

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C07C303/06 C07C309/35 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C		
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) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CN 103 058 896 A (TIANJIN CHEM REAGENT RES INST) 24 avril 2013 (2013-04-24) cité dans la demande Voir les exemples; revendications -----	1-9
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span>		
* 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'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive 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	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
4 janvier 2019	16/01/2019	
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, Fax: (+31-70) 340-3016	Menchaca, Roberto	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2018/077954

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