

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 945 040**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **09 02136**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 07 C 303/28** (2006.01), C 07 C 313/28

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 04.05.09.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.11.10 Bulletin 10/44.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : BUISINE OLIVIER.

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

⑦4 Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤4 **PROCEDE DE PREPARATION DES ESTERS D'ACIDES FLUROALCANESULFINIQUES.**

⑤7 La présente invention a pour objet un procédé de pré-
paration des esters d'acides fluoroalcanesulfiniques.

L'invention vise plus particulièrement la préparation des
esters de l'acide trifluorométhanesulfinique dénommé cou-
ramment « acide triflinique ».

Le procédé de préparation d'un ester d'un acide fluo-
roalcanesulfinique selon l'invention est caractérisé par le fait
qu'il comprend la réaction d'un acide fluoroalcanesulfinique
avec un carbonate organique conduisant à la formation d'un
ester de l'acide fluoroalcanesulfinique et de dioxyde de car-
bone qui est éliminé au cours de la réaction.

FR 2 945 040 - A1



PROCEDE DE PREPARATION DES ESTERS D'ACIDES
FLUROALCANESULFINIQUES.

5 La présente invention a pour objet un procédé de préparation des esters d'acides fluoroalcanesulfiniques.

 L'invention vise plus particulièrement la préparation des esters de l'acide trifluorométhanesulfinique dénommé couramment « acide triflinique ».

10 Les esters d'alkyle ou aromatiques de l'acide triflinique souvent désignés par le terme « triflinate » sont des produits décrits dans la littérature.

 Il a été proposé différents procédés pour la synthèse desdits esters.

 L'un consiste à faire réagir un alcool avec une forme activée de l'acide triflinique (chlorure, fluorure).

15 Ainsi Sauer Dennis T. et Shreeve Jeanne M. [*Inorganic Chemistry* (1971), 10(2), 358 - 362] ont décrit l'addition du méthanol sur le fluorure de trifluorométhanesulfinyle.

 De même, l'addition de l'éthanol sur le chlorure de triflinyle est décrite en milieu basique par Hendrickson James B. et Skipper Paul L. [*Tetrahedron* 20 (1976), 32 (14), 1627 - 35].

 Dans ces deux exemples, le motif trifluorométhanesulfinyle joue le rôle d'électrophile et celui-ci peut être généré *in situ*.

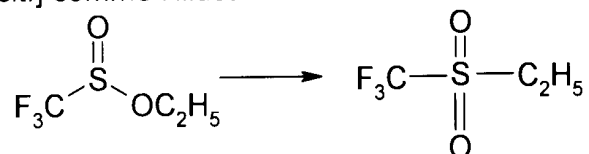
 Billard T., Greiner A. et Langlois B. [*Tetrahedron* (1999), 55, 7243-50] ont décrit l'activation du triflinate de sodium par l'oxychlorure de phosphore dans 25 l'acétate d'éthyle. L'addition de phénol conduit à l'ester phénylique de l'acide triflinique $F_3C - SO - OPh$ avec un rendement de 73 %.

 Une autre voie d'accès est fondée sur le principe de l'attaque nucléophile d'un ion triflinate sur un agent alkylant.

 La réaction du triflinate de potassium et du chlorure d'éthyle 30 [Hendrickson James B., Giga Aziz, Wareing James, *J. Amer. Chem. Soc.* (1974), 96, 2275] ne conduit pas au triflinate d'éthyle $F_3C - SO - OC_2H_5$ mais principalement au produit de S-alkylation c'est-à-dire à une sulfone de formule $F_3C - SOO - C_2H_5$.

 Pour accéder à un triflinate d'alkyle, il a été proposé [Hendrickson, 35 James et al, loc. cit.] de faire réagir le triflinate de potassium avec le p-nitrobenzènesulfonate d'isopropyle. Outre l'utilisation d'un réactif peu courant, le rendement obtenu en triflinate d'isopropyle varie entre 23 et 66 %.

La difficulté d'obtenir un triflinate d'alkyle réside aussi dans le fait que les triflinates d'alkyle ont la faculté de s'isomériser en sulfone [Hendrickson, James et al, loc. cit.] comme l'illustre la réaction suivante :

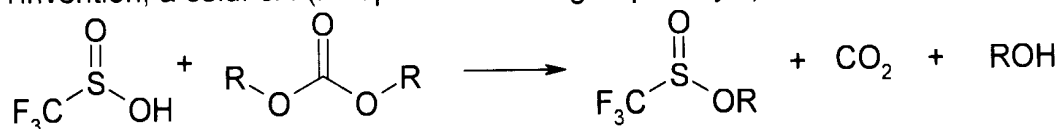


5 La Demanderesse se propose de fournir un procédé permettant d'obtenir les esters d'acide triflinique tout en évitant les inconvénients précités.

10 Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, un procédé de préparation d'un ester d'un acide fluoroalcanesulfinique caractérisé par le fait qu'il comprend la réaction d'un acide fluoroalcanesulfinique avec un carbonate organique conduisant à la formation d'un ester de l'acide fluoroalcanesulfinique et de dioxyde de carbone qui est éliminé au cours de la réaction.

15 Selon un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, on réalise la préparation d'un ester de l'acide triflinique par réaction de l'acide triflinique et d'un carbonate de dialkyle.

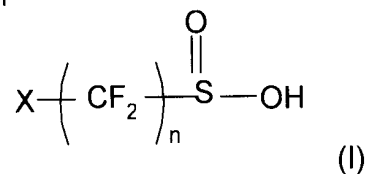
20 On donne ci-après, le schéma réactionnel du procédé de l'invention pour faciliter la compréhension de l'invention sans pour autant lier la portée de l'invention, à celui-ci : (R représentant un groupe alkyle).



Conformément au procédé de l'invention, on effectue une réaction de *trans*-estérification conduisant à l'obtention d'un triflinate d'alkyle, de dioxyde de carbone et d'un alcool provenant du carbonate organique.

25 Selon une variante préférée du procédé de l'invention, l'élimination du dioxyde carbone au fur et à mesure de sa formation, favorise l'obtention de l'ester de l'acide fluoroalcanesulfinique.

Le procédé de l'invention s'applique plus particulièrement aux acides fluoroalcanesulfiniques répondant à la formule suivante :



30

dans ladite formule :

- X représente un atome d'hydrogène ou un atome de fluor,
- n représente un nombre entre 1 et 8.

L'invention vise plus particulièrement les acides perfluoroalcanesulfiniques répondant à la formule (I) dans laquelle X est un atome de fluor.

Dans la formule (I), x varie entre 1 et 8 mais est égal de préférence à 1.

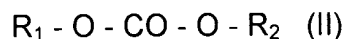
Comme exemples préférés d'acides fluoroalcanesulfiniques, on peut citer

- l'acide difluorométhanesulfinique,
- l'acide trifluorométhanesulfinique,
- l'acide perfluorobutanesulfinique,
- l'acide perfluorooctanesulfinique.

L'invention convient tout à fait bien à la préparation des esters de l'acide trifluorométhanesulfinique ou acide triflinique.

Conformément au procédé de l'invention, on fait réagir l'acide fluoroalcanesulfinique avec un carbonate organique.

Les carbonates organiques intervenant dans le procédé de l'invention répondent plus particulièrement à la formule générale suivante :



dans ladite formule :

- R₁ représente :
 - un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone,
 - un groupe cycloalkyle ayant 5 à 6 atomes de carbone,
 - un groupe cycloalkyle, ayant 5 ou 6 atomes de carbone substitué par un à trois groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et/ou par un ou deux atomes d'halogène,
 - un groupe phényle,
 - un groupe phényle substitué par un à trois groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et/ou par un ou deux atomes d'halogène,
- R₂ représente :
 - un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone,
 - un groupe cycloalkyle ayant 5 à 6 atomes de carbone,
 - un groupe cycloalkyle, ayant 5 ou 6 atomes de carbone substitué par un à trois groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et/ou par un ou deux atomes d'halogène,
 - un groupe phényle,

- un groupe phényle substitué par un à trois groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et/ou par un ou deux atomes d'halogène,
- R₁ et R₂ peuvent former ensemble un groupe alkylène ayant 2 à 6 atomes de carbone.

5 Bien que R₁ puisse être différent de R₂, il est souhaitable par un souci de simplification que R₁ soit identique à R₂.

Comme exemples de groupes R₁, R₂, on peut citer les groupes alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence méthyle, éthyle, isopropyle ; le groupe cyclohexyle ; le groupe phényle : un groupe phényle substitué en ortho et ortho' par un atome d'halogène de préférence chlore ou brome ou par
10 un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Dans la formule (II), R₁ et R₂ peuvent former un groupe alkylène, de préférence un groupe éthylène ou propylène.

Comme exemples de carbonates organiques, on peut citer : le carbonate
15 de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de diisopropyle, le carbonate de phényle et de tertio-butyle, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène.

Dans la liste précitée, le carbonate de diméthyle ou de diéthyle sont choisis préférentiellement.

20 La quantité de carbonate organique mise en œuvre exprimée par rapport à l'acide fluoroalcanesulfonique est généralement au moins égale à la quantité stœchiométrique.

Ainsi, le rapport entre le nombre de moles de carbonate organique et le nombre de moles d'acide fluoroalcanesulfonique varie avantageusement entre
25 1 et 2 et se situe de préférence entre 1 et 1,2.

La présence d'eau dans le milieu réactionnel influe sur le rendement réactionnel. Ainsi, il est préférable que le procédé de l'invention soit conduit dans des conditions anhydres. Il y a lieu de veiller à ce que les réactifs soient anhydres. Une quantité d'eau allant jusqu'à environ 1 % en masse dans le
30 milieu peut être tolérée.

La température de la réaction est choisie de manière qu'elle soit suffisante pour permettre l'accomplissement de la réaction *trans*-estérification et d'empêcher la réaction d'isomérisation compétitive.

La température de la réaction est choisie de préférence entre 0 et 100°C,
35 et de préférence entre 60 et 95°C.

La réaction est conduite avantageusement sous pression atmosphérique.

Des pressions légèrement inférieures ou supérieures peuvent être également utilisées.

On conduit la réaction de préférence sous atmosphère d'un gaz inerte qui peut être l'azote ou un gaz rare, de préférence l'argon : l'azote étant préféré notamment compte tenu de son coût réduit.

5 D'un point de vue pratique, le procédé selon l'invention est simple à mettre en œuvre.

Les différents réactifs peuvent être introduits dans n'importe quel ordre.

D'une manière préférée, on préfère introduire progressivement l'acide par fractions ou en continu sur le carbonate organique.

10 On porte le milieu réactionnel à la température désirée, tout en maintenant le milieu réactionnel sous agitation.

Au cours de la réaction, il y a formation de dioxyde de carbone qui est éliminé au cours de la réaction.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le dioxyde de carbone est éliminé au fur et à mesure de sa formation.

15 Le dioxyde de carbone libéré peut être éventuellement piégé par une solution basique par exemple par introduction dans une colonne d'abattage à la soude ou à la potasse.

La durée de la réaction varie entre 2 et 20 heures, de préférence, entre 5 et 10 heures.

20 En fin de réaction, on obtient l'ester de l'acide fluoroalcanesulfinique et l'alcool qui correspond au carbonate organique de départ.

L'ester de l'acide fluoroalcanesulfinique est récupéré à partir de ce milieu selon les techniques classiques de séparation notamment par distillation de préférence sous une pression réduite variant par exemple entre 5 et 200 mbar
25 ou bien par cristallisation.

Le procédé de l'invention est avantageusement conduit dans un appareillage susceptible de résister à la corrosion du milieu réactionnel.

30 A cet effet, on choisit des matériaux pour la partie en contact avec le milieu réactionnel résistant à la corrosion comme les alliages à base de molybdène, chrome, cobalt, fer, cuivre manganèse, titane, zirconium, aluminium, carbone et tungstène vendus sous les marques HASTELLOY® ou les alliages de nickel, chrome, fer, manganèse additivés de cuivre et/ou molybdène commercialisés sous la dénomination INCONEL® et plus particulièrement les alliages HASTELLOY C 276 ou INCONEL 600, 625 ou
35 718.

On peut choisir également les aciers inoxydables, tels que les aciers austénitiques [Robert H. Perry et al, *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sixth Edition (1984), page 23-44*]. et plus particulièrement les aciers

inoxydables 304, 304 L, 316 ou 316 L. On met en œuvre un acier ayant une teneur en nickel au plus de 22 % en masse, de préférence comprise entre 6 et 20 %, et plus préférentiellement comprise entre 8 et 14 %.

Les aciers 304 et 304 L ont une teneur en nickel variant entre 8 et 12 %
5 et les aciers 316 et 316 L ont une teneur en nickel variant entre 10 et 14 %.

On fait appel plus particulièrement aux aciers 316 L.

On peut aussi faire appel aux aciers vitrifiés avec addition éventuelle d'inhibiteurs de corrosion comme par exemple la silice ou l'acide borique.

L'ensemble des différentes étapes du procédé de l'invention peuvent être
10 mises en œuvre en continu ou en discontinu.

Le procédé de l'invention est particulièrement intéressant car il présente de nombreux avantages.

Il s'agit d'un procédé simple et économique qui ne conduit pas à la
15 formation de sulfone.

On donne ci-après des exemples de réalisation de l'invention. Ces exemples sont donnés à titre illustratif et sans caractère limitatif.

Dans les exemples, on définit le taux de conversion et le rendement
20 obtenu.

Le taux de conversion (TT) correspond au rapport entre le nombre de substrat (acide trifluorométhanesulfinique) transformées et le nombre de moles de substrat (acide trifluorométhanesulfinique) engagées.

Le rendement (RR) correspond au rapport entre le nombre de moles de
25 produit formées (ester de l'acide trifluorométhanesulfinique) et le nombre de moles de substrat (acide trifluorométhanesulfinique) engagées.

Exemple

Dans un réacteur en verre de 20mL, on charge 13,4 g d'acide
30 trifluorométhanesulfinique (0,1 mol).

On ajoute 5,9 g de carbonate de diéthyle (0,05 mol) et l'on porte le mélange à 90°C pendant 10 heures.

L'ensemble est en fin de réaction ramené à la température ambiante (20°C).

L'analyse RMN¹⁹F du milieu réactionnel brut indique un taux de
35 transformation de 49 % de l'acide triflinique et un rendement de 49 % en triflinate d'éthyle.

Le réacteur est surmonté d'une colonne vigreux et l'ensemble est porté à une température de 58°C sous une pression de 175 mbar.

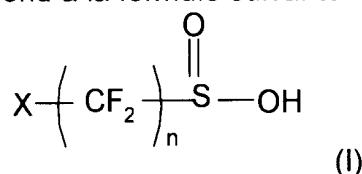
On recueille une fraction de distillation (9 g) à 38°C qui est une fraction de liquide incolore contenant 89 % en masse de trifluorométhanesulfinate d'éthyle.

5

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de préparation d'un ester d'un acide fluoroalcanesulfinique caractérisé par le fait qu'il comprend la réaction d'un acide
5 fluoroalcanesulfinique avec un carbonate organique conduisant à la formation d'un ester de l'acide fluoroalcanesulfinique et de dioxyde de carbone qui est éliminé au cours de la réaction.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'acide
10 fluoroalcanesulfinique répond à la formule suivante :



dans ladite formule :

- X représente un atome d'hydrogène ou un atome de fluor,
- n représente un nombre entre 1 et 8.

15

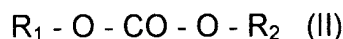
3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé par le fait que l'acide fluoroalcanesulfinique est l'acide difluorométhanesulfinique, un acide perfluoroalcanesulfinique de préférence l'acide trifluorométhanesulfinique, l'acide perfluorobutanesulfinique, l'acide perfluorooctanesulfinique.

20

4 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé par le fait que l'acide fluoroalcanesulfinique est l'acide trifluorométhanesulfinique.

25

5 - Procédé selon l'un des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que le carbonate organique répond à la formule générale suivante :



dans ladite formule :

- R₁ représente :
 - un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone,
 - un groupe cycloalkyle ayant 5 à 6 atomes de carbone,
 - un groupe cycloalkyle, ayant 5 ou 6 atomes de carbone substitué par un à trois groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et/ou par un ou deux atomes d'halogène,
 - un groupe phényle,

35

- un groupe phényle substitué par un à trois groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et/ou par un ou deux atomes d'halogène,
 - R₂ représente :
 - un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone,
 - un groupe cycloalkyle ayant 5 à 6 atomes de carbone,
 - un groupe cycloalkyle, ayant 5 ou 6 atomes de carbone substitué par un à trois groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et/ou par un ou deux atomes d'halogène,
 - un groupe phényle,
 - un groupe phényle substitué par un à trois groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et/ou par un ou deux atomes d'halogène,
 - R₁ et R₂ peuvent former ensemble un groupe alkylène ayant 2 à 6 atomes de carbone.
- 6 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que le carbonate organique répond à la formule (II) dans laquelle les groupes R₁, R₂ représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence méthyle, éthyle, isopropyle ; un groupe cyclohexyle ; un groupe phényle : un groupe phényle substitué en ortho et ortho' par un atome d'halogène de préférence chlore ou brome ou par un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou les groupes R₁ et R₂ forment un groupe alkylène, de préférence un groupe d'éthylène ou de propylène.
- 7 - Procédé selon l'un des revendications 5 et 6 caractérisé par le fait que le carbonate organique est le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de diisopropyle, le carbonate de phényle et de tertibutyle, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène.
- 8 - Procédé selon la revendication 7 caractérisé par le fait que le carbonate organique est le carbonate de diméthyle ou de diéthyle.
- 9 - Procédé selon l'un des revendications 1 à 8 caractérisé par le fait que la quantité de carbonate organique mise en œuvre exprimée par rapport à l'acide fluoroalcanesulfonique est telle que le rapport entre le nombre de moles de carbonate organique et le nombre de moles d'acide fluoroalcanesulfonique varie 1 et 2 et se situe de préférence entre 1 et 1,2.

- 10 - Procédé selon l'un des revendications 1 à 9 caractérisé par le fait que la réaction est conduite dans des conditions anhydres.
- 5 11 - Procédé selon l'un des revendications 1 à 10 caractérisé par le fait que la température de la réaction est choisie entre 0 et 100°C, de préférence entre 60 et 95°C.
- 10 12 - Procédé selon l'un des revendications 1 à 11 caractérisé par le fait que la réaction est conduite sous pression atmosphérique et sous atmosphère de gaz inerte.
- 13 - Procédé selon l'un des revendications 1 à 12 caractérisé par le fait que le dioxyde de carbone est éliminé au fur et à mesure de sa formation.
- 15 14 - Procédé selon l'un des revendications 1 à 13 caractérisé par le fait que l'ester de l'acide fluoroalcanesulfonique est récupéré à partir du milieu obtenu comprenant l'ester de l'acide fluoroalcanesulfonique et l'alcool, par distillation ou bien par cristallisation.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 722167
FR 0902136

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	D.T. SAUER, ET AL.: "Chemistry of trifluoromethyl sulphonyl fluoride. Trifluoromethylsulphinamides and trifluoromethylsulphinate esters" INORGANIC CHEMISTRY, vol. 10, no. 2, février 1971 (1971-02), pages 358-362, XP002559952 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US ISSN: 0020-1669 * "chart" 1; page 361, colonne de droite, ligne 13-25; tableaux *	1-14	C07C303/28 C07C313/04
A,D	J.B. HENDRICKSON, ET AL.: "Synthetic manipulation of the triflone group. Formation from alcohols, constructions, and conversion to ketones and amines" TETRAHEDRON, vol. 32, no. 14, 1976, pages 1627-1635, XP002559953 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL ISSN: 0040-4020 * page 1632, colonne de droite; tableau 1 *	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07C
A,D	T. BILLARD, ET AL.: "A new equivalent of the CF ₃ S(O) ⁺ cation. Synthesis of trifluoromethanesulphinates and trifluoromethanesulphinamides" TETRAHEDRON, vol. 55, no. 23, 4 juin 1999 (1999-06-04), pages 7243-7250, XP002559954 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL ISSN: 0040-4020 * page 7249 - page 7250; tableau I; composés 6-8 *	1-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 décembre 2009		English, Russell	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 722167
FR 0902136

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	J.B. HENDRICKSON, ET AL.: "Triflones (CF3SO2C). A survey of reactivity and synthetic utility" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 96, no. 7, 3 avril 1999 (1999-04-03), pages 2275-2276, XP002559955 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US ISSN: 0002-7863 * page 2275, colonne de gauche; tableau * -----	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	M. HANACK, ET AL.: "1-Phenyl-3-(trifluorméthansulfonyl)propad ien" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 22, no. 6, 1981, pages 557-558, XP002559957 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL ISSN: 0040-4039 * page 557, alinéa 2; composé 2 * -----	1-14	
A	C. HARZDORF, ET AL.: "Über Perfluoralkansulfinsäuren" LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE, no. 1, 22 février 1973 (1973-02-22), pages 33-39, XP002559956 VERLAG CHEMIE, WEINHEIM, DE ISSN: 0170-2041 * page 35, ligne 9-12; composé 9b * -----	1-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 décembre 2009		English, Russell	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)