

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/007560 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08B 37/00, 31/18, 15/04, 37/14, 37/02, 37/08, 37/18

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002105

(22) Date de dépôt international : 7 juillet 2003 (07.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0208851 12 juillet 2002 (12.07.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GALLE-ZOT, Pierre [FR/FR]; 4, rue de la Tourette, F-69001 LYON (FR). SOROKIN, Alexander [FR/FR]; 290, rue du Père Chevrier, F-69270 FONTAINE ST MARTIN (FR). KACHKAROVA SOROKINA, Svetlana [FR/FR]; 290, rue du Père Chevrier, F-69270 FONTAINE ST MARTIN (FR).

(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING MODIFIED POLYSACCHARIDES BY OXIDATION OF HYDROXYL GROUPS

(54) Titre : PROCEDE POUR L'OBTENTION DE POLYSACCHARIDES MODIFIES PAR OXYDATION DES GROUPES HYDROXYLES

(57) Abstract: The invention concerns a method for obtaining modified polysaccharides by oxidation of hydroxyl groups, which consists in subjecting the polysaccharide to the action of a peroxide in the presence of at least a phthalocyanine-metal complex serving as catalyst, the metal being selected among Fe, Co, Mn, Ni, V and Ru. The peroxide is selected among alkali metal or alkaline-earth metal percarbonates and perborates, alkyl peroxides, paracetic acid and hydrogen peroxide.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé pour l'obtention de polysaccharides modifiés par oxydation des groupes hydroxyles. Le procédé consiste à soumettre le polysaccharide à l'action d'un peroxyde en présence d'au moins un complexe phthalocyanine-métal agissant comme catalyseur, le métal étant choisi parmi Fe, Co, Mn, Ni, V et Ru. Le peroxyde est choisi parmi les percarbonates et les perborates de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, les peroxydes d'alkyle, l'acide peracétique et le peroxyde d'hydrogène.

WO 2004/007560 A1

**Procédé pour l'obtention de polysaccharides modifiés par  
oxydation des groupes hydroxyles**

L'invention concerne un procédé pour l'obtention de polysaccharides modifiés par oxydation des groupes  
5 hydroxyles.

La modification chimique de l'amidon permet d'obtenir des produits qui sont utiles dans de nombreux domaines techniques, à partir de matières premières renouvelables. Par exemple, l'amidon modifié par oxydation des groupes  
10 hydroxyles est largement utilisé notamment dans l'industrie du papier et dans l'industrie textile (comme additif ou pour le traitement de surface). L'amidon oxydé peut aussi être utilisé comme superabsorbant, comme additif dans les peintures, dans les polymères et dans les polyélectrolytes.

15 Il est connu d'oxyder l'amidon par oxydation stœchiométrique à l'aide d'hypochlorite de sodium ou de periodate de sodium. Ces réactions sont efficaces, mais elles produisent de grandes quantités de déchets. En outre, l'utilisation d'hypochlorite donne des composés organiques chlorés  
20 toxiques.

Des procédés catalytiques ont été mis au point pour améliorer les performances. Divers procédés mettent en œuvre comme catalyseur un composé comprenant un radical alkyl-nitrosyle, par exemple le 2,2',6,6'-tétraméthylpiperidinyll-  
25 1-oxyl (TEMPO). Un tel catalyseur est décrit notamment dans EP1077221, l'agent oxydant étant par exemple l'hypobromite ou l'hypochlorite de sodium. Ces procédés donnent de bons résultats, mais les sous-produits obtenus sont des produits halogénés toxiques. WO-99/57158 décrit un procédé d'oxyda-  
30 tion des groupes alcool primaire d'un saccharide en fonction aldéhyde à l'aide d'un peracide, en utilisant le TEMPO ou un autre di-tert-alkyl nitroxyle comme catalyseur, et une quantité catalytique d'un halogénure dont la fonction est simplement de régénérer le TEMPO. Ce procédé met en œuvre  
35 des produits qui sont généralement coûteux. En outre, il nécessite de solubiliser l'amidon pour effectuer la réaction dans des solutions diluées, ce qui n'est pas industriellement intéressant. US-3,655,644 décrit l'oxydation de saccha-

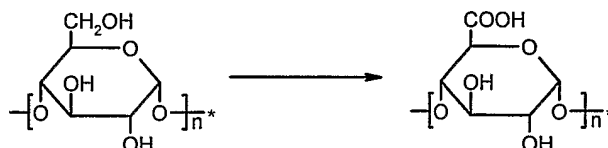
ride estérifié par un peroxyde en présence de quantités catalytiques de sels de cuivre, notamment le sulfate de cuivre. WO 00/61639 décrit l'utilisation de méthyl trioxyde de rhénium en présence d'acide bromhydrique et d'un di-tert-  
5 alkyl nitroxyde. Les quantités de catalyseur nécessaires laissent des résidus importants d'ions métalliques dans l'amidon traité qui peuvent être gênants pour les utilisations ultérieures, notamment en ce qu'ils confèrent à l'amidon modifié une coloration non souhaitée.

10 Il est connu par ailleurs d'utiliser des phtalocyanines métallées pour diverses réactions d'oxydation. US-5,877,389 décrit l'utilisation de phtalocyanines métallées, notamment des phtalocyanines de Fe ou de Mn portant des substituants ioniques, comme catalyseurs pour l'oxydation des composés  
15 organiques difficiles à oxyder tels que des hydrocarbures aromatiques polycycliques, des hydrocarbures mono- ou polycycliques aromatiques halogénés, des haloalcanes, des hydrocarbures arylaliphatiques halogénés, des halophénols. L'agent oxydant est un peroxyde. FR-2,802,939 décrit un  
20 procédé d'oxydation des thiophènes présents dans les hydrocarbures, en vue de les transformer en sulfones. L'oxydation est effectuée à l'aide d'un agent oxydant du type peroxyde, peracide ou persulfate. Le catalyseur est un catalyseur métallique, de préférence une phtalocyanine  
25 métallique portant éventuellement des groupes alkyles ou sulfoniques. FR-95/04508 décrit un procédé d'oxydation de substrats aromatiques en présence de peroxydes organiques ou minéraux et d'un catalyseur, ledit catalyseur étant choisi parmi les complexes métalliques de phtalocyanines  
30 hydrosolubles portant éventuellement un groupe ionique. Les substrats aromatiques visés sont notamment les composés de type phénol ou polyphénol. Dans tous ces documents de l'art antérieur, le but visé est de dégrader des composés halogénés, des composés soufrés ou des phénols.

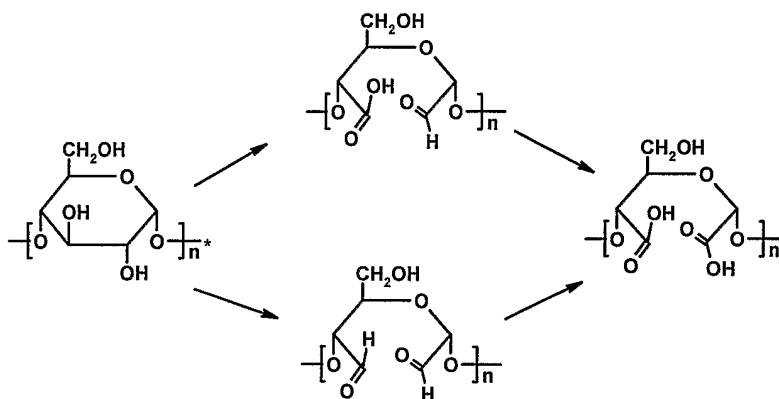
35 La présente invention a pour but de proposer un procédé simple et efficace pour l'oxydation de polysaccharides, qui ne génère pas de sous-produits toxiques ou difficiles à éliminer.

Le procédé selon l'invention permet de préparer un polysaccharide modifié par transformation de groupes OH en groupes COOH et en groupes CHO.

L'oxydation du carbone en C<sub>6</sub>, qui transforme OH en COOH, peut être représentée par le schéma réactionnel suivant :



L'oxydation glycolique, qui transforme les hydroxyles en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> en aldéhydes, peut être représentée par le schéma réactionnel suivant :



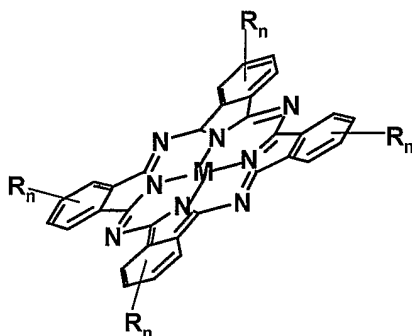
Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre le polysaccharide à l'action d'un peroxyde en présence d'au moins un complexe phtalocyanine - métal agissant comme catalyseur, dans lequel le métal est choisi parmi Fe, Co, Mn, Ni, V et Ru.

Le peroxyde peut être choisi parmi les percarbonates de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, les perborates de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, les peroxydes d'alkyle, l'acide peracétique ou le peroxyde d'hydrogène. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré, dans la mesure où il est aisément accessible et qu'il ne produit pas de sous-produits gênants.

La quantité de peroxyde dans le milieu réactionnel est entre 0,05 et 1 équivalent molaire par unité saccharide, de

préférence entre 0,1 et 0,5 équivalent molaire. Il est préférable d'ajouter le peroxyde par fractions successives, en laissant le milieu réactionnel sous agitation entre deux additions.

- 5 Un complexe phtalocyanine - métal utilisable dans le procédé de l'invention peut être représenté par la formule suivante :



dans laquelle M représente un métal choisi parmi Fe, Co, Mn,  
10 Ni, V et Ru, les substituants R identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe alcoyle, un groupe amino, un atome d'halogène ou un groupement ionique, et n est un nombre entier de 1 à 4. Le métal M est, de préférence, Fe ou Co. Lorsque R est un  
15 groupe alkyle, on préfère tout particulièrement les alkyles ayant de 1 à 18 atomes de carbone. Lorsque R est un alcoyle, on préfère tout particulièrement les alcoyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone. Lorsque R est un groupe amino, le groupe amino est choisi de préférence parmi les  
20 groupes -NR''<sub>2</sub> dans lesquels chacun des substituants R'' représente indépendamment de l'autre un atome H ou un radical alkyle. Les phtalocyanines portant un ou plusieurs substituants ioniques sont particulièrement intéressantes, en raison de leur solubilité dans l'eau. Les substituants  
25 ioniques sont choisis de préférence parmi HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NaSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HOOC<sup>-</sup>, et les groupements -NR'<sub>3</sub><sup>+</sup> dans lesquels chacun des substituants R' représente indépendamment l'autre un radical alkyle, choisi de préférence parmi ceux qui ont de 1 à 18 atomes de carbone.

On peut utiliser comme catalyseur une phtalocyanine unique ou un mélange de phtalocyanines, par exemple un mélange de phtalocyanine de Co et de phtalocyanine de Fe.

La quantité de catalyseur dépend du degré de substitution souhaité. En général une faible quantité, par exemple une quantité correspondant à  $3 \cdot 10^{-5}$  -  $16 \cdot 10^{-5}$  équivalent molaire pour 1 mole d'unité saccharide est convenable.

La température de la réaction est généralement comprise entre 20°C et 90°C. L'intervalle de température entre 45°C et 70°C et particulièrement préféré.

La réaction est effectuée de préférence en maintenant le pH du milieu réactionnel à une valeur entre 3 et 12, plus particulièrement entre 7 et 8,5.

Le procédé peut être mis en œuvre pour tout polysaccharide. A titre d'exemple, on peut citer les divers amidons (amidon de maïs, amidon de riz, amidon de blé, amidon de pomme de terre), les celluloses, les hémicelluloses, les dextrans, les dextrans, l'inuline, le chitosan, la gomme guar, et le pullulan.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre selon différentes modalités.

Lorsque le complexe phtalocyanine-métal et le polysaccharide sont solubles dans l'eau, le procédé peut être mis en œuvre en solution aqueuse.

Lorsqu'au moins l'un des constituants est insoluble dans l'eau, le procédé peut être mis en œuvre en suspension aqueuse. Ce mode de mise en œuvre sera utilisé par exemple pour les amidons non solubles dans l'eau.

Le procédé peut également être mis en œuvre en mettant en contact le polysaccharide à l'état pulvérulent avec le catalyseur dissous dans un faible volume d'eau et avec le peroxyde. Ce procédé est désigné par procédé "demi-sec".

La présente invention est décrite plus en détail par les exemples suivants, qui sont donnés à titre d'illustration et auxquels elle n'est pas limitée.

Les essais ont été effectués avec différents amidons, avec une  $\alpha$ -cellulose et avec de l'inuline.

Le taux de substitution des polysaccharides modifiés a été déterminé par la méthode de Smith. (Cf. notamment R. J. Smith : Characterization and analysis of starches, in « Starch : Chemistry and Technology », Eds. R.L. Wristler and E.F. Paschall, Volume II, Academic Press, Inc., New York 1967, pp 620-625). Le spectre RMN du  $^{13}\text{C}$  d'un amidon oxydé présente les signaux à 171,6 ppm et à 180,5 ppm, caractéristiques respectivement des groupes COOH et des groupes CHO.

Les résultats sont exprimés en "degré de substitution par des groupes carboxyles par 100 unités de saccharide" désigné par degré DCOOH, et en "degré de substitution par des groupes carbonyles par 100 unités de saccharide" désigné par degré DCHO.

Le rendement de la réaction, qui représente le rapport de la masse de polysaccharide oxydé à la masse de polysaccharide de départ, calculé sur la base du poids sec, est exprimé en %.

T représente la température de la réaction, en °C.

Les catalyseurs selon l'invention utilisés sont :

- la tétrasulfophtalocyanine de fer, désignée par FePcS, la tétrasulfophtalocyanine de cobalt, désignée par CoPcS et la tétrasulfophtalocyanine de manganèse, désignée par MnPcS qui correspondent à la formule donnée précédemment dans laquelle chacun des substituants R représente  $\text{NaSO}_3^-$  et M représente respectivement Fe, Co ou Mn ;
- la tétrasulfophtalocyanine de vanadyle désignée par VOPcS, qui correspond à la formule donnée précédemment, dans laquelle R est  $\text{NaSO}_3^-$  et M est V ;
- la tétracarboxyphtalocyanine de fer, désignée ci-après par FePc(COOH)<sub>4</sub> correspondant à la formule donnée précédemment, R étant un groupe carboxyle et M étant Fe.

L'exemple 1 correspond à des essais dans lesquels le procédé est mis en œuvre en solution aqueuse. Les exemples 2 à 5 correspondent à des essais dans lesquels le procédé est mis en œuvre en suspension aqueuse. Les exemples 6 à 12 correspondent à une mise en œuvre du procédé demi-sec.

**Exemple 1**

On a dissous 20 g d'amidon cationique dans 400 ml d'eau contenant 14 mg (12  $\mu$ mol) de FePcS et de CoPcS dans un rapport FePcS/CoPcS = 1/1. L'amidon utilisé est un amidon portant des groupes ammonium chargés positivement. On a chauffé la solution à 58°C et on ajusté le pH à 8,4 avec une solution de NaOH. On a ensuite ajouté 3 fois 1,5 ml d'eau oxygénée à 1 heure d'intervalle, puis on a maintenu le mélange réactionnel sous agitation à la température T pendant 5 heures à pH 8,4 à l'aide d'un appareil "pH stat" qui injecte la quantité appropriée de solution de NaOH 1M en fonction de la quantité d'acide formé dans le milieu réactionnel. Après la consommation complète de l'oxydant, déterminée par iodométrie, on a récupéré par lyophilisation le produit obtenu. Après séchage, on a déterminé le degré DCOOH et le degré DCHO.

Les degrés de substitution et le rendement Rdt obtenus aux différentes températures de réaction sont indiqués dans le tableau ci-dessous. Il apparaît que les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la température est supérieure à 40°C.

**Tableau 1**

| T (°C) | DCOOH | DCHO | Rdt  |
|--------|-------|------|------|
| 58     | 5,72  | 7,34 | 99,2 |
| 50     | 6,58  | 5,11 | 98,7 |
| 40     | -     | 4,26 | 94,4 |

Dans cet exemple, les charges positives de l'amidon agissent avec les charges négatives de FePcS et de CoPcS. Cette interaction favorise la formation de l'espèce active à proximité du site à oxyder, facilitant ainsi l'oxydation.

**Exemple 2**

On a mis 100 g d'amidon brut de pomme de terre en suspension dans 400 ml d'eau contenant 70 mg (0,062 mmol) de FePcS. On a chauffé cette suspension à 58°C et on a ajusté le pH à une valeur de 8,4 à l'aide d'une solution de NaOH. On a ensuite ajouté 3 fois 7,33 ml d'eau oxygénée à 1 heure d'intervalle, puis on a maintenu le mélange réactionnel sous

agitation à 58°C pendant 7 heures à pH 8,4 en utilisant un pH stat chargé avec la solution de NaOH 1M. Après la consommation complète de l'oxydant, déterminée par iodométrie, on a ajouté 2 volumes d'éthanol qui favorise la précipitation de la faible quantité d'amidon passé en solution et augmente ainsi le rendement de la réaction, on a séparé par filtration le produit obtenu, et on a lavé. Après séchage, on a déterminé le degré DCOOH et le degré DCHO.

Le mode opératoire ci-dessus a été reproduit avec différentes quantités d'amidon, en gardant le même rapport entre le catalyseur, l'agent oxydant et l'amidon. Le tableau 2 indique les quantités d'amidon utilisées (la quantité brute est indiquée dans la première colonne, la quantité à l'état sec correspondante est indiquée dans les colonnes 2 et 3), ainsi que les résultats obtenus.

Tableau 2

| amidon   |         |            | DCOOH | DCHO | Rdt  |
|----------|---------|------------|-------|------|------|
| Brut (g) | Sec (g) | Sec (mmol) |       |      |      |
| 50       | 41,67   | 257,66     | 0,50  | 1,00 | 56 % |
| 100      | 83,33   | 515,33     | 0,83  | 2,32 | 63 % |
| 150      | 125     | 773        | 0,90  | 5,19 | 83 % |

Il apparaît de cet exemple qu'une augmentation de la concentration en amidon, en catalyseur et en agent oxydant dans le milieu réactionnel provoque une oxydation plus efficace et un changement de la sélectivité en faveur de la fonction carbonyle.

### Exemple 3

On a mis 150 g d'amidon brut de pomme de terre (correspondant à 125 g ou 773 mmol à l'état sec) en suspension dans 400 ml d'eau contenant FePcS et CoPcS dans un rapport 1/1. On a chauffé cette suspension à 58°C et on a ajusté le pH à 7,0 ou à 8,5 à l'aide d'une solution de NaOH. On a ensuite ajouté 3 fois 11 ml d'eau oxygénée à 1 heure d'intervalle, puis on a maintenu le mélange réactionnel sous agitation à 58°C pendant 7 heures à un pH donné en utilisant un "pH stat" chargé avec la solution de NaOH 1M. Après la consumma-

tion complète de l'oxydant, déterminée par iodométrie, on a ajouté 2 volumes d'éthanol, on a séparé par filtration le produit obtenu, et on a lavé. Après séchage, on a déterminé le degré DCOOH et le degré DCHO.

- 5 Les essais ont été effectués avec différentes quantités de catalyseur et sous différents pH. Le tableau 3 indique le pH et les quantités Q de catalyseur utilisées (en mmol), ainsi que les résultats obtenus pour les différents essais.

**Tableau 3**

| PH  | Q    | DCOOH | DCHO | Rdt  |
|-----|------|-------|------|------|
| 7   | 0,03 | 0,7   | 3,2  | 86 % |
| 7   | 0,06 | 2,0   | 10,4 | 57 % |
| 7   | 0,12 | 2,0   | 9,0  | 61 % |
| 8,5 | 0,03 | 0,8   | 6,4  | 45 % |
| 8,5 | 0,06 | 0,8   | 5,7  | 46 % |
| 8,5 | 0,12 | 1,2   | 4,9  | 57 % |

- 10 Ces essais montrent que, pour un pH donné, le résultat ne varie que faiblement avec la quantité de catalyseur. Un bon degré d'oxydation peut être obtenu avec une quantité de catalyseur aussi faible que 0,03 mmol.

**Exemple 4**

- 15 On a mis 150 g d'amidon de pomme de terre (correspondant à 125 g, 773 mmol à l'état sec) en suspension dans 400 ml d'eau contenant comme catalyseur un composé de Fe. On a chauffé cette suspension à 58°C et on a ajusté le pH à l'aide d'une solution de NaOH. On a ensuite ajouté 380 mmol
- 20 d'eau oxygénée en trois fractions à 1 heure d'intervalle, puis on a maintenu le mélange réactionnel sous agitation à 58°C pendant 7 heures, le pH étant ajusté en utilisant un "pH stat" chargé avec la solution de NaOH 1M. Après la consommation complète de l'oxydant, déterminée par
- 25 iodométrie, on a ajouté 2 volumes d'éthanol, on a séparé par filtration le produit obtenu, et on a lavé. Après séchage, on a déterminé le degré DCOOH et le degré DCHO.

Selon ce mode opératoire, on a effectué une série d'essais selon l'invention en utilisant FePcS comme catalyseur, et une série d'essais à titre comparatif, en utilisant FeSO<sub>4</sub> comme catalyseur. Les conditions spécifiques des divers essais et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4 ci-dessous. La quantité de catalyseur Q est exprimée en mmol. Il apparaît que la quantité de sulfate de fer nécessaire pour obtenir une substitution doit être de 20 fois la quantité requise pour FePcS.

Tableau 4

| Catalyseur        | Q    | PH  | DCOOH | DCHO | Rdt  |
|-------------------|------|-----|-------|------|------|
| FeSO <sub>4</sub> | 1,20 | 3   | 2,40  | 5,80 | 72 % |
| FeSO <sub>4</sub> | 0,06 | 3   | 0     | 0    | 93 % |
| FePcS             | 0,06 | 7   | 2,05  | 9,11 | 61 % |
| FePcS             | 0,06 | 8,3 | 0,90  | 5,19 | 83 % |

10

**Exemple 5**

Selon le mode opératoire de l'exemple 4, on a effectué une série d'essais avec FeSO<sub>4</sub> et une série d'essais avec FePcS en vue de comparer la teneur en Fe résiduel dans le produit final, étant noté que la teneur en fer naturel dans l'amidon de pomme de terre est de 6 ppm. Les conditions spécifiques des divers essais et les résultats sont donnés dans le tableau 5 ci-dessous. La quantité de catalyseur Q est exprimée en mmol, la teneur en Fe résiduel en ppm. Il apparaît que l'amidon oxydé par FePcS est parfaitement blanc et contient pratiquement la même teneur en fer que l'amidon natif, alors que l'amidon oxydé par le sulfate de fer présente une coloration non négligeable et contient des quantités importantes de fer.

Tableau 5

| Catalyseur               | Q         | Teneur en Fe | DCCOH | DCHO |
|--------------------------|-----------|--------------|-------|------|
| FeSO <sub>4</sub> , pH 7 | 1,2 mmol  | 420 ppm      | 0,80  | 2,91 |
| FeSO <sub>4</sub> , pH 3 | 1,2 mmol  | 190 ppm      | 2,40  | 5,80 |
| FePcS, pH 7              | 0,03 mmol | 6 ppm        | 0,21  | 1,43 |
| FePcS, pH 7,3            | 0,06 mmol | 20 ppm       | 1,85  | 5,46 |

**Exemple 6**

On a préparé une solution de 46 mg de FePcS et de CoPcS dans un rapport 1/1 dans 20 ml d'eau, que l'on a ajoutée à 50 g (260 mmol) d'amidon de pomme de terre (poids sec : 5 42 g), et on a mélangé pour obtenir un état homogène. La quantité d'eau dans ce mélange réactionnel est de 35%. Ensuite, on a ajouté 5 ml d'eau oxygénée à la masse réactionnelle qui reste à l'état solide, et on mélangé à nouveau pour obtenir un état homogène. On a ensuite placé le mélange 10 dans une étuve à 60°C pendant 14 heures, sans agitation. On a récupéré un produit blanc que l'on a analysé.

Le mode opératoire ci-dessus a été reproduit en faisant varier la quantité d'eau par rapport à la quantité d'amidon. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6 ci-dessous. 15 Il apparaît que la quantité optimale d'eau se situe entre 35-45 %, ce qui permet d'obtenir un degré de substitution et un rendement élevés. Pour des teneurs en eau inférieures à 35%, la solution de catalyseur ne peut être introduite de manière homogène dans l'amidon.

**Tableau 6**

| Quantité d'eau dans le mélange réactionnel | DCOOH | DCHO | Rdt  |
|--------------------------------------------|-------|------|------|
| 55 %                                       | 3,0   | 5,9  | 70 % |
| 45 %                                       | 3,8   | 8,0  | 95 % |
| 35 %                                       | 4,6   | 8,5  | 98 % |

20

**Exemple 7**

Afin de vérifier l'influence de la quantité de catalyseur, on a reproduit le mode opératoire de l'exemple 6 en modifiant le rapport molaire de catalyseur / amidon ( $Q_{\text{Cat}}/Q_{\text{Am}}$ ). Les résultats sont reportés dans le tableau 7 25 ci-dessous. Il apparaît que l'oxydation est très efficace, même en présence de très faibles quantités de catalyseur.

Tableau 7

| $Q_{\text{Cat}}/Q_{\text{Am}}$ | DCOOH | DCHO | Rdt |
|--------------------------------|-------|------|-----|
| 1/26 000                       | 1,5   | 5,6  | 93  |
| 1/13 000                       | 3,7   | 8,0  | 90  |
| 1/6 500                        | 4,0   | 8,0  | 91  |

## Exemple 8

On a reproduit les conditions de l'exemple 6 en remplaçant l'amidon de pomme de terre par des amidons d'autres sources. Les caractéristiques des divers amidons, les conditions particulières de mise en œuvre et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 8 ci-dessous.  $T_{\text{gel}}$  représente la température de gélification de l'amidon.

Tableau 8

| Amidon | Amylose (%) | Amylopectine (%) | Diamètre de granules, $\mu\text{m}$ | $T_{\text{gel}}$ °C | T    | DCOOH | DCHO |
|--------|-------------|------------------|-------------------------------------|---------------------|------|-------|------|
| Pdt    | 20          | 80               | 5-100                               | 50-68               | 60°C | 4,0   | 8,0  |
| Maïs   | 27          | 73               | 5-30                                | 62-80               | 60°C | 3,6   | 6,0  |
|        |             |                  |                                     |                     | 70°C | 3,65  | 6,2  |
| Maïs   | 0           | 100              | 5-30                                | 63-72               | 60°C | 3,1   | 6,1  |
|        |             |                  |                                     |                     | 70°C | 4,3   | 5,85 |
| Riz    | 19          | 81               | 1-3                                 | 66-78               | 60°C | 1,5   | 3,6  |
|        |             |                  |                                     |                     | 70°C | 2,9   | 6,3  |
| Blé    | 25          | 75               | 1-45                                | 52-85               | 60°C | 3,5   | 6,1  |

## Exemple 9

Afin de vérifier l'influence de la nature de catalyseur on a reproduit les conditions de l'exemple 6 avec une quantité d'eau dans le mélange réactionnel de 35%, en remplaçant le mélange de FePcS/CoPcS 1/1 par la même quantité molaire d'autres complexes. Les résultats sont donnés dans le tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9

| Catalyseur              | DCOOH | DCHO | Rdt % |
|-------------------------|-------|------|-------|
| FePcS/CoPcS=1/1         | 4,6   | 8,5  | 98    |
| FePcS                   | 4,0   | 8,0  | 95    |
| CoPcS                   | 0,3   | 1,3  | 96    |
| MnPcS                   | <0,1  | <0,1 | 95    |
| VOPcS                   | <0,1  | <0,1 | 97    |
| FePc(COOH) <sub>4</sub> | 2,2   | 4,6  | 95    |
| FePcN                   | 1,5   | 4,9  | 92    |

On constate, que les complexes de fer présentent la meilleure activité dans l'oxydation de l'amidon.

## Exemple 10

On a reproduit les conditions de l'exemple 6, en modifiant les quantités, les températures et les durées. La quantité d'eau dans le mélange réactionnel était de 45%. Les conditions particulières et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 10

| Essai                         | A (ex. 6) | B        | C     | D     |
|-------------------------------|-----------|----------|-------|-------|
| FePcS/CoPcS 1/1               | 46 mg     | 46 mg    | 23 mg | 46 mg |
| Eau                           | 20 ml     | 20 ml ** | 10 ml | 10 ml |
| Amidon (poids sec)            | 42 g      | 42 g     | 42 g  | 42 g  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 5 ml      | 3 ml     | 3 ml  | 5 ml  |
| Température                   | 60°C      | 50°C     | 55°C  | 55°C  |
| Durée                         | 14 h      | 13,5 h   | 20 h  | 20 h  |
| DCOOH                         | 3,80      | 0,40     | 1,39  | 7,82  |
| DCHO                          | 8,00      | 2,40     | 3,95  | 8,32  |
| Rdt %                         |           | 93       | 91    | 90    |

10 \*\* solution aqueuse de NaOH 0,025 M

La comparaison des essais C et D montre qu'une augmentation de la concentration en catalyseur et en oxydant augmente le taux d'oxydation de l'amidon, à température et durée égales.

**Exemple 11**

On a préparé une solution de 23 mg de FePcS dans 5 mL d'eau que l'on a ajoutée à 25 g de  $\alpha$ -cellulose (poids sec : 22,13 g, 136 mmol), et on a mélangé pour obtenir un état  
5 homogène. Ensuite, on a ajouté 2,5 mL d'eau oxygénée à la masse réactionnelle qui reste à l'état solide et on a mélangé à nouveau pour obtenir un état homogène. On a ensuite placé le mélange dans une étuve à 60°C pendant 14 heures. On a récupéré un produit blanc avec le résultat  
10 suivant : rendement = 95 % ;  $D_{\text{COOH}} = 5,20$  ;  $D_{\text{CHO}} = 4,04$ .

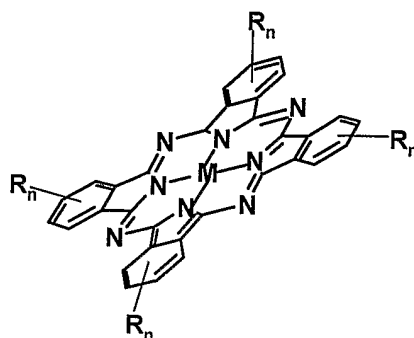
**Exemple 12**

On a dissous 10 g d'inuline dans 20 mL d'eau contenant 9,2 mg (8  $\mu\text{mol}$ ) de FePcS. On a chauffé la solution à 60°C et on a ajouté 1 mL d'eau oxygénée. Le mélange réactionnel a  
15 été mélangé pendant 5 heures. Après la consommation complète de l'oxydant, déterminée par iodométrie, on a récupéré par lyophilisation le produit avec le rendement de 96 %. Le résultat des analyses est :  $D_{\text{COOH}} = 5,90$  ;  $D_{\text{CHO}} = 16,81$ .

### Revendications

1. Procédé de préparation d'un polysaccharide modifié par transformation de groupes OH en groupes COOH et en groupes CHO, caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre le polysaccharide à l'action d'un peroxyde en présence d'au moins un complexe phtalocyanine - métal, dans lequel le métal est choisi parmi Fe, Co, Mn, Ni, V et Ru.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le complexe phtalocyanine - métal est représenté par la formule suivante :



10

dans laquelle M représente ledit métal, les substituants R identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe alcoxyle, un groupe amino, un atome d'halogène ou un groupement ionique, et n est un nombre entier de 1 à 4.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que R est un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un groupe alcoxyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupe amino  $-NR''_2$  dans lequel chacun des substituants R'' représente indépendamment de l'autre un atome H ou un radical alkyle.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que au moins l'un des substituants R est un substituant ionique choisi parmi  $HSO_3^-$ ,  $NaSO_3^-$ ,  $HOOC^-$ , et les groupements  $-NR'{}_3^+$  dans lesquels chacun des substituants R' représente indépendamment l'autre un radical alkyle.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange réactionnel contient au moins deux complexes phtalocyanine - métal.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé la quantité de catalyseur utilisé correspond à  $3.10^{-5}$  -  $16.10^{-5}$  équivalent molaire pour 1 mole d'unité saccharide.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le peroxyde est choisi parmi les percarbonates de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, les perborates de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux, les peroxydes d'alkyle et l'acide peracétique.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le peroxyde est le peroxyde d'hydrogène.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de peroxyde dans le milieu réactionnel est entre 0,05 et 1 équivalent molaire par unité saccharide.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de la réaction est comprise entre 20°C et 90°C.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en maintenant le pH du milieu réactionnel à une valeur entre 3 et 12.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le pH du milieu réactionnel est maintenu à une valeur entre 7 et 8,5.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polysaccharide est un amidon.

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polysaccharide est choisi parmi les celluloses, les hémicelluloses, les dextrines, les dextrans, l'inuline, le chitosan, la gomme guar et le pullulan.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en solution aqueuse, en utilisant un complexe phtalocyanine-métal et un polysaccharide qui sont solubles dans l'eau.

16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en suspension aqueuse pour un amidon non soluble dans l'eau.

17. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en mettant en contact le

polysaccharide à l'état pulvérulent avec le catalyseur dissous dans un faible volume d'eau et avec le peroxyde.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/02105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08B37/00 C08B31/18 C08B15/04 C08B37/14 C08B37/02  
C08B37/08 C08B37/18

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 7 C08B

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)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                | Relevant to claim No. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A          | GB 1 390 488 A (ICI AMERICA INC)<br>16 April 1975 (1975-04-16)<br>page 1, line 13 - line 16<br>page 1, line 26 - line 46<br>page 1, line 61 - line 66<br>page 2, line 5 - line 22<br>---                                                          | 1-6,<br>10-12, 15     |
| A          | A. SOROKIN ET AL.:<br>"Metallophthalocyanine-catalyzed oxidation<br>of catechols by H2O2 and its surrogates"<br>JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A:<br>CHEMICAL,<br>vol. 117, 1997, pages 103-114, XP001134960<br>the whole document<br>---<br>-/-- | 1-17                  |

Further documents are listed in the continuation of box C.

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.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 November 2003

Date of mailing of the international search report

26/11/2003

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Mazet, J-F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/02105

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                         | Relevant to claim No.       |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| A          | <p>N. D'ALESSANDRO ET AL.: "Oxidation of C1-C4 alcohols by iron- and ruthenium-sulfophthalocyanine precatalysts with hydrogen peroxide or mono-persulfate in water"<br/>           JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS, vol. 175, 2001, pages 83-90, XP001134959<br/>           the whole document</p>          | 1-17                        |
| A          | <p>DE 199 16 078 A (JORAX LABOR FÜR CHEMISCHE UND PHYSIKALISCHE PAPIERUNTERSUCHUNGEN GMBH) 12 October 2000 (2000-10-12)<br/>           page 3, line 11 - line 30<br/>           page 3, line 45 - line 67<br/>           page 4, line 10 - line 14<br/>           examples 1,3,6<br/>           claims</p> | 1,2,4,8,<br>10-14,<br>16,17 |
| A          | <p>WO 01 57309 A (ATOFINA)<br/>           9 August 2001 (2001-08-09)<br/>           abstract<br/>           page 3, line 21 - line 24<br/>           page 3, line 33 -page 4, line 11<br/>           page 4, line 30 -page 6, line 25<br/>           claims</p>                                            | 1-4,7,8,<br>10-12,14        |
| A          | <p>EP 0 588 767 A (CIBA GEIGY AG)<br/>           23 March 1994 (1994-03-23)<br/>           claims 1,13</p>                                                                                                                                                                                                 | 1,14                        |
| A          | <p>WO 95 23118 A (ELF AQUITAINE)<br/>           31 August 1995 (1995-08-31)<br/>           claims<br/>           &amp; US 5 877 389 A (SOROKIN ET AL.)<br/>           2 March 1999 (1999-03-02)<br/>           cited in the application</p>                                                                | 1-17                        |
| A          | <p>US 5 132 465 A (SANDERSON ET AL.)<br/>           21 July 1992 (1992-07-21)<br/>           column 1, line 5 - line 11<br/>           claims</p>                                                                                                                                                          | 1-17                        |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/02105

| Patent document cited in search report |            | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|----------------------------------------|------------|------------------|-------------------------|------------------|
| GB 1390488                             | A          | 16-04-1975       | US 3860642 A            | 14-01-1975       |
|                                        |            |                  | CA 997783 A1            | 28-09-1976       |
|                                        |            |                  | DE 2360369 A1           | 12-06-1974       |
|                                        |            |                  | JP 49100033 A           | 20-09-1974       |
| DE 19916078                            | A          | 12-10-2000       | DE 19916078 A1          | 12-10-2000       |
| WO 0157309                             | A          | 09-08-2001       | FR 2804446 A1           | 03-08-2001       |
|                                        |            |                  | AU 3558601 A            | 14-08-2001       |
|                                        |            |                  | WO 0157309 A2           | 09-08-2001       |
| EP 0588767                             | A          | 23-03-1994       | DE 4230655 A1           | 17-03-1994       |
|                                        |            |                  | AT 139280 T             | 15-06-1996       |
|                                        |            |                  | AU 661195 B2            | 13-07-1995       |
|                                        |            |                  | AU 4731293 A            | 24-03-1994       |
|                                        |            |                  | BR 9303764 A            | 26-04-1994       |
|                                        |            |                  | CA 2105922 A1           | 15-03-1994       |
|                                        |            |                  | DE 59302896 D1          | 18-07-1996       |
|                                        |            |                  | EP 0588767 A1           | 23-03-1994       |
|                                        |            |                  | ES 2089777 T3           | 01-10-1996       |
|                                        |            |                  | FI 933991 A             | 15-03-1994       |
|                                        |            |                  | JP 6207391 A            | 26-07-1994       |
|                                        |            |                  | MX 9305598 A1           | 31-03-1994       |
|                                        |            |                  | US 5482514 A            | 09-01-1996       |
|                                        |            |                  | WO 9523118              | A                |
| AT 157334 T                            | 15-09-1997 |                  |                         |                  |
| DE 69500619 D1                         | 02-10-1997 |                  |                         |                  |
| DE 69500619 T2                         | 02-04-1998 |                  |                         |                  |
| DK 748296 T3                           | 06-04-1998 |                  |                         |                  |
| EP 0748296 A1                          | 18-12-1996 |                  |                         |                  |
| ES 2109098 T3                          | 01-01-1998 |                  |                         |                  |
| WO 9523118 A1                          | 31-08-1995 |                  |                         |                  |
| JP 9511174 T                           | 11-11-1997 |                  |                         |                  |
| US 5877389 A                           | 02-03-1999 |                  |                         |                  |
| US 5132465                             | A          | 21-07-1992       | NONE                    |                  |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 03/02105

|                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>CIB 7    C08B37/00    C08B31/18    C08B15/04    C08B37/14    C08B37/02<br>C08B37/08    C08B37/18                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                               |
| 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)<br>CIB 7    C08B                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                               |
| 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 réalisable, termes de recherche utilisés)<br>WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, EPO-Internal |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                               |
| <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                                                                                                                                                                                                        | GB 1 390 488 A (ICI AMERICA INC)<br>16 avril 1975 (1975-04-16)<br>page 1, ligne 13 - ligne 16<br>page 1, ligne 26 - ligne 46<br>page 1, ligne 61 - ligne 66<br>page 2, ligne 5 - ligne 22<br>---                                                                                 | 1-6,<br>10-12, 15             |
| A                                                                                                                                                                                                        | A. SOROKIN ET AL.:<br>"Metallophthalocyanine-catalyzed oxidation<br>of catechols by H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> and its surrogates"<br>JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A:<br>CHEMICAL,<br>vol. 117, 1997, pages 103-114, XP001134960<br>le document en entier<br>---<br>-/--    | 1-17                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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                                                                                                  | *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                                        |                               |
| *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date                                                                                                                 | *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                                                                                   |                               |
| *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)                | *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 |                               |
| *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens                                                                                                     | *&* document qui fait partie de la même famille de brevets                                                                                                                                                                                                                       |                               |
| *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                               |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée                                                                                                                                  | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale                                                                                                                                                                                                                 |                               |
| 19 novembre 2003                                                                                                                                                                                         | 26/11/2003                                                                                                                                                                                                                                                                       |                               |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale                                                                                                                        | Fonctionnaire autorisé                                                                                                                                                                                                                                                           |                               |
| Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                     | Mazet, J-F                                                                                                                                                                                                                                                                       |                               |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/02105

| 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                                               | N. D'ALESSANDRO ET AL.: "Oxidation of C1-C4 alcohols by iron- and ruthenium-sulfophthalocyanine precatalysts with hydrogen peroxide or mono-persulfate in water"<br>JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS,<br>vol. 175, 2001, pages 83-90, XP001134959<br>le document en entier | 1-17                          |
| A                                               | DE 199 16 078 A (JORAX LABOR FÜR CHEMISCHE UND PHYSIKALISCHE PAPIERUNTERSUCHUNGEN GMBH) 12 octobre 2000 (2000-10-12)<br>page 3, ligne 11 - ligne 30<br>page 3, ligne 45 - ligne 67<br>page 4, ligne 10 - ligne 14<br>exemples 1,3,6<br>revendications                    | 1,2,4,8,<br>10-14,<br>16,17   |
| A                                               | WO 01 57309 A (ATOFINA)<br>9 août 2001 (2001-08-09)<br>abrégé<br>page 3, ligne 21 - ligne 24<br>page 3, ligne 33 - page 4, ligne 11<br>page 4, ligne 30 - page 6, ligne 25<br>revendications                                                                             | 1-4,7,8,<br>10-12,14          |
| A                                               | EP 0 588 767 A (CIBA GEIGY AG)<br>23 mars 1994 (1994-03-23)<br>revendications 1,13                                                                                                                                                                                       | 1,14                          |
| A                                               | WO 95 23118 A (ELF AQUITAINE)<br>31 août 1995 (1995-08-31)<br>revendications<br>& US 5 877 389 A (SOROKIN ET AL.)<br>2 mars 1999 (1999-03-02)<br>cité dans la demande                                                                                                    | 1-17                          |
| A                                               | US 5 132 465 A (SANDERSON ET AL.)<br>21 juillet 1992 (1992-07-21)<br>colonne 1, ligne 5 - ligne 11<br>revendications                                                                                                                                                     | 1-17                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/02105

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s). |             | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|---|------------------------|------------------------------------------|-------------|------------------------|
| GB 1390488                                      | A | 16-04-1975             | US                                       | 3860642 A   | 14-01-1975             |
|                                                 |   |                        | CA                                       | 997783 A1   | 28-09-1976             |
|                                                 |   |                        | DE                                       | 2360369 A1  | 12-06-1974             |
|                                                 |   |                        | JP                                       | 49100033 A  | 20-09-1974             |
| -----                                           |   |                        |                                          |             |                        |
| DE 19916078                                     | A | 12-10-2000             | DE                                       | 19916078 A1 | 12-10-2000             |
| -----                                           |   |                        |                                          |             |                        |
| WO 0157309                                      | A | 09-08-2001             | FR                                       | 2804446 A1  | 03-08-2001             |
|                                                 |   |                        | AU                                       | 3558601 A   | 14-08-2001             |
|                                                 |   |                        | WO                                       | 0157309 A2  | 09-08-2001             |
| -----                                           |   |                        |                                          |             |                        |
| EP 0588767                                      | A | 23-03-1994             | DE                                       | 4230655 A1  | 17-03-1994             |
|                                                 |   |                        | AT                                       | 139280 T    | 15-06-1996             |
|                                                 |   |                        | AU                                       | 661195 B2   | 13-07-1995             |
|                                                 |   |                        | AU                                       | 4731293 A   | 24-03-1994             |
|                                                 |   |                        | BR                                       | 9303764 A   | 26-04-1994             |
|                                                 |   |                        | CA                                       | 2105922 A1  | 15-03-1994             |
|                                                 |   |                        | DE                                       | 59302896 D1 | 18-07-1996             |
|                                                 |   |                        | EP                                       | 0588767 A1  | 23-03-1994             |
|                                                 |   |                        | ES                                       | 2089777 T3  | 01-10-1996             |
|                                                 |   |                        | FI                                       | 933991 A    | 15-03-1994             |
|                                                 |   |                        | JP                                       | 6207391 A   | 26-07-1994             |
|                                                 |   |                        | MX                                       | 9305598 A1  | 31-03-1994             |
|                                                 |   |                        | US                                       | 5482514 A   | 09-01-1996             |
|                                                 |   |                        | -----                                    |             |                        |
| WO 9523118                                      | A | 31-08-1995             | FR                                       | 2716676 A1  | 01-09-1995             |
|                                                 |   |                        | AT                                       | 157334 T    | 15-09-1997             |
|                                                 |   |                        | DE                                       | 69500619 D1 | 02-10-1997             |
|                                                 |   |                        | DE                                       | 69500619 T2 | 02-04-1998             |
|                                                 |   |                        | DK                                       | 748296 T3   | 06-04-1998             |
|                                                 |   |                        | EP                                       | 0748296 A1  | 18-12-1996             |
|                                                 |   |                        | ES                                       | 2109098 T3  | 01-01-1998             |
|                                                 |   |                        | WO                                       | 9523118 A1  | 31-08-1995             |
|                                                 |   |                        | JP                                       | 9511174 T   | 11-11-1997             |
|                                                 |   |                        | US                                       | 5877389 A   | 02-03-1999             |
| -----                                           |   |                        |                                          |             |                        |
| US 5132465                                      | A | 21-07-1992             | AUCUN                                    |             |                        |