PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) **Classification internationale des brevets** 6 : **A61K 7/48, 7/00, 7/06, C11D 3/20, 3/00** — **A1**

(11) **Numéro de publication internationale:** **WO 97/22332**

(43) **Date de publication internationale:** 26 juin 1997 (26.06.97)

(21) **Numéro de la demande internationale:** PCT/IB96/01370

(22) **Date de dépôt international:** 6 décembre 1996 (06.12.96)

(30) **Données relatives à la priorité:**
3579/95 19 décembre 1995 (19.12.95) CH

(71) **Déposant** *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: FIRMENICH S.A. [CH/CH]; 1, route des Jeunes, Case postale 239, CH-1211 Genève 8 (CH).

(72) **Inventeur; et**
(75) **Inventeur/Déposant** *(US seulement)*: HOLZNER, Günter [AT/CH]; 15, chemin des Palettes, CH-1212 Grand-Lancy (CH).

(74) **Mandataire:** SALVATERRA-GARCIA, Maria de Lurdes; Firmenich S.A., Case postale 239, CH-1211 Genève 8 (CH).

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

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) **Title:** USE OF 4-TERT-BUTYL-1-CYCLOHEXANOL AS AN ANTIOXIDANT

(54) **Titre:** UTILISATION DU 4-TERT-BUTYL-1-CYCLOHEXANOL EN TANT QU'ANTIOXYDANT

(57) **Abstract**

The use of 4-tert-butyl-1-cyclohexanol as an antioxidant in soaps, shampoos and other cosmetics, as well as in general-purpose cleaning products, is disclosed.

(57) **Abrégé**

On décrit l'utilisation de 4-tert-butyl-1-cyclohexanol en tant qu'agent antioxydant dans des savons, shampoings et autres produits cosmétiques, ainsi que dans des produits de nettoyage tous usages.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

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

Utilisation du 4-tert-butyl-1-cyclohexanol en tant qu'antioxydant

Domaine technique et art antérieur

La présente invention a trait au domaine de la parfumerie et de la cosmétique. Elle concerne, plus particulièrement, l'utilisation du 4-tert-butyl-1-cyclohexanol en tant qu'agent antioxydant.

Le 4-tert-butyl-1-cyclohexanol est un ingrédient parfumant connu, mais dont l'usage n'est pas très courant, en raison de sa note camphrée pas trop élégante. Il développe en effet une odeur de type boisé-patchouli, camphrée. On sait également que ce composé se montre très stable même dans des milieux agressifs caractéristiques notamment des savons, détergents ou encore des produits de blanchissage. Cependant, à notre connaissance il n'a jamais été suggéré d'utiliser ce composé en tant que stabilisant contre l'oxydation dans des produits de nettoyage ou cosmétiques.

Description de l'invention

Or, nous venons maintenant de découvrir que le 4-tert-butyl-1-cyclohexanol se révèle très efficace en tant qu'agent antioxydant, notamment lorsqu'il est utilisé dans des milieux détergents et cosmétiques contenant des matières grasses qui s'oxydent facilement à l'air et/ou à la lumière et dont les produits d'oxydation développent des odeurs désagréables, notamment de type rance.

On sait, par exemple, que certains savons développent des odeurs rances, piquantes et fruitées après seulement quelques semaines de stockage à l'air. Or, nous avons constaté que ces mauvaises odeurs pouvaient être empêchées ou du moins évitées pendant une période de stockage beaucoup plus longue, si on leur ajoutait du 4-tert-butyl-1-cyclohexanol.

Des effets similaires ont été observés avec des shampoings ou encore des gels de douche ou bain.

D'une façon générale, ce composé se révèle un stabilisant efficace contre l'oxydation dans tous les produits cosmétiques ou de nettoyage de la peau ou des cheveux contenant des matières pouvant s'oxyder à l'air et/ou à la lumière et développer ainsi des mauvaises odeurs. On peut citer à cet effet, en plus des produits de consommation mentionnés plus haut, les crèmes et laits cosmétiques.

Il a aussi été constaté que ce composé pouvait être utile en tant qu'agent antioxydant dans d'autres produits de nettoyage en général, en particulier dans les détergents à usages multiples, notamment pour le nettoyage de surfaces dures, de la vaisselle, etc ("all-purpose cleaners"), lorsqu'ils contiennent des matières grasses susceptibles d'oxydation, à l'air et/ou à la lumière.

Pour produire les effets désirés selon l'invention, le 4-tert-butyl-1-cyclohexanol peut être ajouté à la base de type savon, shampoing ou autre, soit seul, soit en mélange avec d'autres ingrédients d'usage courant en parfumerie, typiquement les ingrédients parfumants, solvents ou adjuvants usuels. Une description plus détaillée de ces ingrédients est ici superflue. Leur nature dépendra notamment de l'effet parfumant désiré, ainsi que du type de produit que l'on désire parfumer, et l'homme de l'art est à même de les choisir sur la base de ses connaissances générales et en s'inspirant notamment d'oeuvres de référence telles que l'ouvrage de S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, Montclair, N.J. (1969), ou les versions plus récentes de cet ouvrage, parmi d'autres.

Les concentrations dans lesquelles le composé susmentionné peut être ajouté aux produits divers pour déployer son effet antioxydant varient dans une gamme de valeurs étendue. Des effets bénéfiques peuvent être déjà constatés à des concentrations de l'ordre de 0,005 ou 0,01% en poids, par rapport au poids du produit fini, à savoir le savon, shampoing, gel de douche ou autre. On préfère, cependant, utiliser ce composé dans des concentrations égales ou supérieures à 0,05% en poids, par rapport au poids du produit fini. Préférentiellement, ces produits contiendront à raison de 0,05 à 0,5% en poids de 4-tert-butyl-1-cyclohexanol.

Comme il ressort des exemples présentés plus loin, le 4-tert-butyl-1-cyclohexanol se révèle être un antioxydant plus efficace que d'autres agents couramment utilisés à cet effet tels que le BHT (2,6-di-tert-butyl-p-crésol ;

origine : Bayer), l'α- ou le γ-tocophérol, les acides ascorbique, citrique ou tartrique, leurs sels ou esters, ou encore des mélanges de deux ou plusieurs de ces produits. Bien entendu, on peut également utiliser le 4-tert-butyl-1-cyclohexanol en mélange avec ces antioxydants. Nous avons observé en particulier que d'excellents résultats pouvaient être obtenus lorsque le 4-tert-butyl-1-cyclohexanol était utilisé en combinaison avec les tocophérols (α- ou γ), l'acide citrique, l'acide ascorbique ou l'acide tartrique, ou encore leurs esters.

Comme il a été cité auparavant, le 4-tert-butyl-1-cyclohexanol peut être utilisé en tant qu'antioxydant dans des compositions parfumantes, cosmétiques ou de nettoyage de la peau ou des cheveux, ou encore dans des compositions détergentes à usages multiples, et l'invention se rapporte aussi à ces compositions.

La nature des compositions de base auxquelles on ajoute ce composé, peut-être quelconque, toutes les bases de type savon, cosmétiques ou détergentes d'usage courant dans l'industrie correspondante ou connues dans l'art pouvant servir à préparer les compositions de l'invention dans lesquelles le 4-tert-butyl-1-cyclohexanol est incorporé en tant qu'agent anti-oxydant. Les exemples de ces compositions de base sont cités à titre illustratif mais il est clair que d'autres bases du même type d'usage courant contenant des matières oxydables, peuvent être utilisées à la place de celles exemplifiées.

En particulier, les compositions cosmétiques ou de nettoyage de la peau ou des cheveux qui contiennent 0,05 à 0,5% en poids de ce composé, par rapport au poids de la composition, sont préférées selon l'invention. Les savons, les shampoings ou encore les gels de bain ou douche sont des modes d'exécution de ces compositions selon l'invention, à l'instar des crèmes et laits hydratants, de beauté, ou autres.

Par ailleurs, il convient de noter que l'on sait que dans certains milieux, propices à l'hydrolyse, l'addition de l'acétate de 4-tert-butyl-1-cyclohexyle peut être équivalente à celle du 4-tert-butyl-1-cyclohexanol, ledit acétate pouvant s'hydrolyser partiellement ou totalement pour former cet alcool correspondant. Il est clair donc que l'invention concerne également les compositions et produits du type susmentionné, auxquels on ajouterait, ou qui contiendraient, ledit acétate dont les conditions de pH sont susceptibles de provoquer la formation de l'alcool correspondant, en quantités

suffisantes pout que ce dernier déploie son activité antioxydante dans la composition ou produit.

Lorsqu'utilisé dans des compositions parfumantes, lesquelles peuvent être ajoutées aux produits susmentionnés pour leur impartir une odeur déterminée, le 4-tert-butyl-1-cyclohexanol pourra constituer de 5 à 50% du poids de la composition parfumante.

L'invention sera maintenant décrite plus en détail à l'aide des exemples suivants, dans lesquels les températures sont indiquées en degrés centigrades.

Manières de réaliser l'invention

Exemple 1

Stabilisation d'un savon de type semi-synthétique

On a préparé une base de savon en mélangeant les ingrédients suivants, selon des méthodes courantes.

Ingrédients	% en poids
Cocoyliséthionate de sodium [1)]	51,0
Dodecylbenzènesulfonate de sodium [2)]	2,0
Iséthionate de sodium [3)]	5,0
Acide stéarique	25,0
Sel de sodium d'acides gras de C_{12} à C_{18}	17,0
Total	100,0

1) origine : PPG Industries, USA
2) origine : Chem. Werke Hüls, Allemagne
3) origine : Witco Chem. Comp., USA

A cette composition de base on a ajouté les ingrédients cités au tableau ci-après, dans les quantités indiquées, pour préparer des échantillons stabilisés de base de savon.

TABLEAU I

Ingrédients	Echantillon % en poids, par rapport à la base				
	A	B	C	D	E
Tenox® 1) GT II	-	0,07	-	0,05	-
Irganox® 2) PS-800	0,05	-	0,05	0,05	-
Acide citrique *	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
BHT	0,07	-	0,07	-	-
Turpinal ® 3) SL	-	-	0,10	-	-
4-tert-butyl-1-cyclohexanol	-	-	-	0,1	0,2

* à 50% dans l'eau

1) α-tocophérol ; origine : Eastman Chemicals

2) dilaurylthiodipropanoate ; origine : Ciba-Geigy AG

3) acide étidronique; origine : Henkel

Des savons ont été frappés de façon conventionnelle à l'aide de ces bases stabilisées. Les savons A à E ainsi obtenus ont été stockés dans des récipients en verre pendant un mois, à 40° et ensuite évalués à l'aveugle par un panel d'experts parfumeurs.

Le panel a jugé que les savons A à C avaient une odeur grasse, de beurre et rance que l'on ne retrouvait ni dans le savon D, ni dans le savon E, lesquels exhalaient en plus une fragrance légèrement florale.

Exemple 2

Stabilisation de savons solides

On a préparé un mélange stabilisateur à l'aide de 1 g de 4-tert-butyl-1-cyclohexanol, 0,5 g de Tenox® GT II et 0,5 g d'Irganox® PS-800.

A l'aide de la composition de base décrite dans l'exemple 1, on a ensuite préparé des bases de savon parfumées, en ajoutant les ingrédients indiqués ci-après, dans les quantités citées :

TABLEAU II

Ingrédients	Echantillon % en poids, basé sur le poids de la composition de base				
	A	B	C	D	E
Hédione® 1)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Essence de bois de rose	0,1	-	-	-	-
Essence de bergamote	-	0,1	-	-	-
Essence de benjoin *	-	-	0,1	-	-
Essence de cèdre	-	-	-	0,1	-
Essence de géranium	-	-	-	-	0,1

* à 20% dans le dipropylèneglycol

1) dihydrojasmonate de méthyle ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

Des savons A à E ont été frappés avec ces bases de savons. Parallèlement, des savons A' à E' ont été obtenus à partir des bases A à E, auxquelles on avait ajouté en plus à raison de 0,3% du mélange stabilisateur cité plus haut.

Les dix savons ont été stockés à 40° pendant un mois et ensuite évalués à l'aveugle deux à deux, c'est-à-dire A et A', B et B', etc, par un panel d'experts.

Le résultat de ces évaluations a montré que tous les savons A' à E' avaient une bonne odeur sans aucune note grasse, rance, alors que les savons A à E développaient des fragrances où des notes rances désagréables pouvaient être clairement détectées.

Exemple 3

Stabilisation de savons solides

On a préparé une base de savon standard en mélangeant, de façon connue en soi les ingrédients suivants :

Ingrédients	% en poids
Sels de sodium d'acides gras de suif de boeuf	60,0
Sels de sodium d'acides gras d'huile de coco	26,0
Eau	14,0
Total	100,0

A cette base de savon on a alors ajouté à raison de 1,5 à 2% en poids de l'une des compositions parfumantes A ou B contenant les ingrédients suivants, pour préparer des bases de savon parfumées :

Ingrédients	Composition A	Composition B
	(Parties en poids)	
Phénéthylol	3500	3500
Citronellol	2000	2000
Iralia® [1)]	300	300
Géraniol	600	600
Diphényl éther	200	200
Acétate de benzyle	800	800
Acétate de phényléthyle	400	400
3-Méthyl-5-phényl-1-pentanol [2)]	400	400
Dorinia SA [3)]	100	100
Vert de lilas [4)]	200	200
15-Pentadec-(11,12)-énolide [5)] à 50% *	50	50
4-tert-butyl-1-cyclohexanol	--	1000
Total	9000	10000

* dans le dipropylèneglycol

1) méthylionone ; origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

2) origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

3) origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

4) (2,2-diméthoxyéthyl)benzène ; origine : Givaudan-Roure, Vernier, Suisse

5) origine : Firmenich SA, Genève, Suisse

Des savons A et B ont été frappés de façon courante à partir des bases de savons parfumées à l'aide des compositions A, respectivement B.

Après un mois de stockage à 40°, les deux savons ont été évalués à l'aveugle par un panel d'experts parfumeurs. De l'avis de ces derniers, le savon B dégageait une odeur de type floral, rose, vert, musqué, alors que le savon A présentait des notes rances, grasses clairement perceptibles, qui rendaient son odeur nettement moins plaisante que celle du savon B.

Exemple 4

Préparation d'un shampoing liquide

On a préparé un shampoing liquide pour le nettoyage du corps et des cheveux en mélangeant, selon les techniques usuelles, les ingrédients suivants :

Ingrédients	% en poids
Texapon® 1) N28	25,0
Medialan® 2) LD	7,0
Eau déminéralisée	64,4
NaCl	1,5
Acide citrique	0,5
Kathon® 3) CG	0,1
Comperland® 4) KD	1,5
Total	100,0

1) éthersulfate de sodium ; origine : Henkel
2) sarcosinate de lauryle ; origine : Hoechst
3) conservateur ; origine : Röhm & Haas
4) diéthanolamide de l'acide de coco ; origine : Henkel

A ce shampoing de base non parfumé on a ajouté 0,1% en poids de 4-tert-butyl-1-cyclohexanol, 0,05% en poids de Tenox® GII, 0,05% en poids d'Irganox® PS-800 et 0,1% en poids d'acide citrique pour obtenir un shampoing stabilisé.

On a rempli des récipients en plastique avec ce shampoing stabilisé et avec le shampoing de base.

Après un mois de stockage à 40°, les deux shampoings ont été évalués à l'aveugle par un panel d'experts. Ces derniers ont indiqué une préférence marquée pour le shampoing stabilisé lequel ne présentait aucune trace de notes grasses, alors que le shampoing de base avait une odeur âcre et grasse bien marquée.

Exemple 5

Test de stabilité

Afin de tester l'effet antioxydant du 4-tert-butyl-1-cyclohexanol dans des compositions parfumantes susceptibles de s'oxyder à l'air, on a ajouté à un mélange de terpènes d'orange (contenant 95% en poids de limonène), 0,1% en poids du cyclohexanol susmentionné, 0,05% en poids d'Irganox® PS-800 et 0,05% en poids de Tenox® GT II.

On a ensuite soumis le mélange de terpènes seul, et le mélange de terpènes avec les stabilisants susmentionnés à un test du type Rancimat (voir par exemple, M. W. Läubli, Lebensmittelchemie 48, page 134). Pour ce faire, on a chauffé les deux mélanges à 110°, sous atmosphère d'air, en mesurant leur conductivité. On a ainsi observé que la conductivité du mélange de terpènes indiquait l'oxydation de celui-ci après 2 h de chauffage, alors que le mélange contenant les stabilisants ne commençait à s'oxyder qu'après 5,5 h de chauffage à l'air.

Exemple 6

Stabilisation d'un produit de nettoyage à usages multiples

On a préparé un produit de nettoyage de surfaces ou à usages multiples ("all-purpose cleaner") par mélange des ingrédients suivants, selon les techniques courantes dans l'art.

Ingrédients	% en poids
Eau	74,7
Carbonate de sodium	3,0
Citrate de sodium	2,0
Cumolsulphonate de sodium [1]	7,0
Marlon ® [1][2] A 375	10,0
Tergitol ® [3] 15-S-9	3,0
Parfum [4]	0,3
Total	100,0

1) origine : Hüls AG, Allemagne

2) sulfonate de dodecylbenzène sodium ; origine : Hüls AG, Allemagne

3) alcool secondaire éthoxylé C_{11}-C_{15} ; origine : Union Carbide, USA

4) Blue Water n° 114 338 ; origine : Firmenich SA, Suisse

A cette composition de base parfumée, on a encore ajouté 0,1% en poids d'huile d'amande douce, pour obtenir une composition de nettoyage tous usages de base. Avec cette dernière, on a alors préparé une composition détergente selon l'invention, par addition de 0,2% en poids de 4-tert-butyl-1-cyclohexanol. La composition de base et cette nouvelle composition ont ensuite été stockées dans des flacons en plastique pendant 8 h, sous lumière ultraviolette. A la fin de ce stockage, ils ont été évalués à l'aveugle par un panel d'experts, lesquels ont indiqué que le produit contenant le 4-tert-butyl-1-cyclohexanol ne présentait aucune trace de notes grasses, alors que le détergent de base avait une odeur d'huile d'amande rance.

REVENDICATIONS

1. Utilisation du 4-tert-butyl-1-cyclohexanol en tant qu'agent antioxydant.

2. Utilisation selon la revendication 1, pour la préparation d'une composition parfumante, cosmétique, de nettoyage de la peau ou des cheveux ou de nettoyage de surfaces.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le 4-tert-butyl-1-cyclohexanol est en combinaison avec l'α- ou γ-tocophérol, l'acide ascorbique, l'acide citrique, l'acide tartrique ou un ester de l'un de ces acides.

4. Composition parfumante caractérisée en ce qu'elle contient, en tant qu'agent antioxydant, le 4-tert-butyl-1-cyclohexanol, dans une concentration comprise entre 5 et 50% en poids, basé sur le poids de la composition.

5. Composition cosmétique, de nettoyage de la peau ou des cheveux ou de nettoyage de surfaces, contenant, en tant qu'agent antioxydant, le 4-tert-butyl-1-cyclohexanol, dans une concentration d'au moins 0,05% en poids, par rapport au poids de la composition.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que la concentration de 4-tert-butyl-1-cyclohexanol est comprise entre 0,05% et 0,5% en poids, du poids de la composition.

7. Composition selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que le 4-tert-butyl-1-cyclohexanol est en combinaison avec l'α- ou γ-tocophérol, l'acide ascorbique, l'acide citrique, l'acide tartrique ou un ester de l'un de ces acides.

8. Savon, gel de douche ou bain ou shampoing contenant à raison de 0,05 à 0,5% en poids de 4-tert-butyl-1-cyclohexanol.

9. Savon, gel de douche ou bain ou shampoing selon la revendication 8, caractérisé en ce que le 4-tert-butyl-1-cyclohexanol est en combinaison avec l'α- ou γ-tocophérol, l'acide ascorbique, l'acide citrique, l'acide tartrique ou un ester de l'un de ces acides.

10. Produit de nettoyage de surfaces, caractérisé en ce qu'il contient à raison de 0,05 à 0,5% en poids de 4-tert-butyl-1-cyclohexanol.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/IB 96/01370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/48 A61K7/00 A61K7/06 C11D3/20 C11D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 427 965 A (FIRMENICH) 22 May 1991 see the whole document -----	1-10

☐ 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.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 February 1997	07.02.97

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter nal Application No
PC1/IB 96/01370

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-427965	22-05-91	CA-A-	2028385	14-05-91
		DE-D-	69009682	14-07-94
		DE-T-	69009682	06-10-94
		ES-T-	2057314	16-10-94
		JP-A-	3173842	29-07-91
		JP-B-	7064769	12-07-95
		US-A-	5107038	21-04-92
		US-A-	5160498	03-11-92

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No
PCT/IB 96/01370

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/48 A61K7/00 A61K7/06 C11D3/20 C11D3/00

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (systeme de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 A61K C11D

Documentation consultee autre que la documentation minimale dans la mesure ou ces documents relevent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de donnees electronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est realisable, termes de recherche utilises)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visees
A	EP 0 427 965 A (FIRMENICH) 22 Mai 1991 voir le document en entier -----	1-10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories speciales de documents cités:

"A" document definissant 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 posterieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

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

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

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du present rapport de recherche internationale
4 Février 1997	07.02.97

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: Internationale No
PCT/IB 96/01370

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP-A-427965	22-05-91	CA-A-	2028385	14-05-91
		DE-D-	69009682	14-07-94
		DE-T-	69009682	06-10-94
		ES-T-	2057314	16-10-94
		JP-A-	3173842	29-07-91
		JP-B-	7064769	12-07-95
		US-A-	5107038	21-04-92
		US-A-	5160498	03-11-92