

(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
12 janvier 2012 (12.01.2012)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/004480 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 2/38 (2006.01) C07C 329/14 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR20 11/000405

(22) Date de dépôt international :
8 juillet 2011 (08.07.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
61/362,325 8 juillet 2010 (08.07.2010) US
1055553 8 juillet 2010 (08.07.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) :
COUVREUR, Laurence [FR/FR]; 44 rue Blanche, F-75009 Paris (FR).

(74) Mandataire : ALBANI, Dalila; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,

CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : COMPOSITIONS WITH IMPROVED ODOUR COMPRISING A RAFT AGENT OR A POLYMER OBTAINED USING ONE OF THESE AGENTS

(54) Titre : COMPOSITIONS A ODEUR AMELIOREE COMPRENANT UN AGENT RAFT OU UN POLYMERE OBTENU A L'AIDE D'UN DE CES AGENTS

(57) Abstract : The present invention relates to compositions comprising at least one RAFT agent and/or at least one polymer obtained by controlled radical polymerization using at least one RAFT agent, and at least one odour-masking agent.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des compositions comprenant au moins un agent RAFT et/ou au moins un polymère obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre au moins un agent RAFT, et au moins un agent masquant d'odeur.



WO 2012/004480 A1

**COMPOSITIONS A ODEUR AMELIOREE COMPRENANT UN AGENT RAFT
OU UN POLYMERE OBTENU A L'AIDE D'UN DE CES AGENTS**

5 **[0001]** La présente invention concerne le domaine de la polymérisation par voie radicalaire contrôlée en présence d'agents RAFT (Réversible Addition Fragmentation Transfer). Plus spécifiquement l'invention concerne lesdits agents RAFT à odeur améliorée, ainsi que les polymères et copolymères obtenus à l'aide desdits agents présentant une odeur améliorée.

10 **[0002]** Les agents RAFT les plus communément utilisés aujourd'hui sont des composés soufrés qui peuvent présenter une odeur désagréable, voire nauséabonde, en raison de la présence d'atome(s) de soufre contenu(s) dans l'agent RAFT lui-même et/ou en raison de la présence d'impureté(s) contenue(s) dans ledit agent RAFT.

15 **[0003]** Les polymères résultant de la polymérisation par voie radicalaire contrôlée réalisée en présence de ces agents RAFT présentent également souvent une odeur résiduelle due principalement aux agents RAFT et/ou aux impuretés qu'ils contiennent.

20 **[0004]** Ces odeurs peuvent donc présenter des nuisances pour les personnes chargées de la synthèse des polymères, mais aussi pour les utilisateurs finaux des polymères. Il est donc nécessaire de pouvoir disposer d'agents RAFT présentant des odeurs améliorées, masquées, voire des agents RAFT dénués d'odeur, et des polymères issus de polymérisation par voie RAFT qui présentent également des odeurs améliorées, masquées, voire des polymères dénués d'odeurs.

25 **[0005]** Ce problème d'odeur est bien connu de l'homme du métier et diverses solutions ont déjà été proposées. À titre d'exemple, la demande WO 2008/103144 montre qu'il est possible de supprimer les mauvaises odeurs des polymères obtenus par voie RAFT en soumettant lesdits polymères à un post-traitement chimique ayant pour objectif de transformer/supprimer les groupes terminaux soufrés responsables des mauvaises odeurs.

30 **[0006]** De même la demande WO 2005/1 13612 propose de remplacer les groupes terminaux porteurs de fonctions -SC(S)-X par des atomes d'hydrogène. Les travaux de A. Postma et coll. (*Macromolecules*, **2005**, 35(13), 5371-5374) décrivent un procédé de post-traitement par thermolyse des groupes terminaux afin d'éliminer les odeurs résiduelles des polymères obtenus par voie RAFT.

[0007] M.-F. Llauro et coll. (*J. Polym. Science, Part A Polymer Chemistry*, **2004**, 42(21), 5439-5462) présentent les divers types de groupes terminaux qui peuvent être obtenus par post-traitement des polymères synthétisés à l'aide d'agents RAFT, y compris les trithiocarbonates symétriques.

- 5 [0008] D'autres publications scientifiques encore recensent toutes les techniques actuellement utilisées ou envisagées aujourd'hui pour transformer ou éliminer ces groupes (terminaux ou inclus dans les chaînes polymères) porteurs d'atomes de soufre susceptibles de générer en eux-mêmes ou par dégradation, des composés malodorants, voire toxiques. Parmi ces publications, on peut citer, de manière non limitative les travaux de L. Barner et coll. (« Polymers with well-defined end groups via RAFT-Synthesis, applications and postmodifications », *Handbook of RAFT Polymerization*, C. Barner-Kowollik Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, chap. 12, pp. 455 sqq.), ou encore les travaux de G. Moad et coll. (*Aust. J. Chem.*, **2009**, 62, 1402-1472).

15 [0009] Les diverses techniques de post-traitement chimique des polymères et brièvement discutées ci-dessus, telles que transformation, réduction, oxydation, clivage, clivage ionique, thermolyse, présentent toutefois de très nombreux inconvénients, parmi lesquels, pour ne citer que quelques uns d'entre eux :

- le post-traitement chimique des polymères représente une étape supplémentaire dans la synthèse des polymères, et peut donc générer des temps de synthèse plus longs ;
- 20 - ledit post-traitement peut entraîner des difficultés de mise en œuvre d'un procédé de polymérisation par voie RAFT en continu ;
- le post-traitement est le plus souvent non quantitatif, c'est-à-dire que les groupements porteurs d'atomes de soufre ne sont pas tous ou pas totalement transformés et/ou éliminé
- le post-traitement, lorsqu'il est effectué par voie chimique, nécessite l'utilisation de
- 25 composés qui peuvent être toxiques, comme par exemple décrit par Y. K. Chong, *Macromolecules*, **2007**, 40, 4446-4455 ;
- le post-traitement génère de nombreux sous-produits qui, outre le fait qu'ils peuvent se révéler toxiques et malodorants, sont très souvent très difficiles à éliminer du polymère ;
- en supposant que les sous-produits formés lors du post-traitement peuvent être éliminés,
- 30 au moins partiellement, ceci nécessite encore une étape supplémentaire de purification ;
- les sous-produits formés, lors du post-traitement peuvent interagir avec les polymères

obtenus par RAFT, et conduire à la formation de polymères de plus haute masse moléculaire (couplage de chaînes), ou de plus faible masse moléculaire (clivage de chaîne).

[001 0] Parmi les inconvénients cités ci-dessus, le fait que le post-traitement réalisé sur le polymère conduise à la formation de chaînes plus courtes ou plus longues peut impacter de manière substantielle l'indice de polymolécularité et la structure même des polymères obtenus. Ceci est d'autant plus dommageable que la synthèse des polymères par voie radicalaire contrôlée au moyen d'agents RAFT est précisément utilisée pour la synthèse de polymères de structures bien définies et contrôlées et à indice de polymolécularité faible, c'est-à-dire un ratio M_w/M_n se rapprochant de 1.

[001 1] Comme alternatives aux post-traitements des polymères, on peut citer celles présentées dans la demande internationale WO 2004/108770 ou encore dans la demande US 2004/0073056. Ces alternatives consistent à mettre en œuvre des agents RAFT spécifiques à faible odeur. Les polymères issus de la polymérisation à l'aide de ces agents faiblement odorants sont eux-mêmes faiblement odorants, sans qu'il soit nécessaire de procéder à un post-traitement.

[001 2] Toutefois l'utilisation d'agents RAFT spécifiques ne permet pas tous les types de polymérisation par voie RAFT, et par conséquent ne permet pas l'accès à toute la gamme de polymères potentiellement synthétisables par voie RAFT. En outre, et bien que les agents RAFT utilisés soient peu odorants en eux-mêmes, les polymères obtenus à l'aide de ces agents peuvent se dégrader au cours du temps en générant des produits de décompositions sous forme de groupes soufrés terminaux ou inclus dans les chaînes, qui peuvent être intrinsèquement malodorants.

[001 3] Il reste donc aujourd'hui un problème d'odeur pour les agents de polymérisation RAFT et les polymères obtenus par voie RAFT.

[001 4] La Demanderesse a maintenant découvert qu'il est possible de pallier ce problème, en s'affranchissant des inconvénients liés aux techniques connues aujourd'hui, et notamment sans utiliser d'agents RAFT spécifiques de faible odeur et ne nécessitant pas la mise en œuvre d'une étape de post-traitement chimique des polymères obtenus à l'aide d'agents RAFT.

[001 5] Cette solution, qui forme un objet de la présente invention, présente en outre l'avantage d'être applicable à tout type d'agents RAFT et à tout type de polymérisations et de polymères utilisant la polymérisation radicalaire contrôlée.

[0016] Ainsi, la présente invention concerne tout d'abord une composition comprenant :

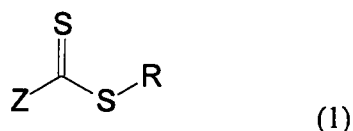
a) au moins un agent RAFT et/ou au moins un polymère obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre au moins un agent RAFT ; et

b) au moins un agent masquant d'odeur,

5 dans laquelle la teneur en agent(s) masquant d'odeur b) est comprise entre 10 ppm et 15%, de préférence entre 100 ppm et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0017] Par agent RAFT, on entend tout type d'agents de transfert de chaîne de type RAFT connus de l'homme du métier permettant la synthèse de polymères par polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT (Réversible Addition Fragmentation Transfer). On

10 préfère les agents de transfert de chaîne RAFT répondant à la formule (1) suivante :



dans laquelle

• R est choisi parmi $-\text{CH}_2\text{R}^1$, $-\text{CHR}'\text{R}^{1'}$ et $-\text{CR}^1\text{R}^{1'}\text{R}^{1''}$, avec R^1 , $\text{R}^{1'}$ et $\text{R}^{1''}$, identiques ou différents, représentant chacun indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi parmi
15 alkyle éventuellement substitué, radical carbocyclique ou hétérocyclique saturé, non saturé ou aromatique, éventuellement substitué, alkylthio éventuellement substitué, groupe alkoxy éventuellement substitué, dialkylamino éventuellement substitué, groupe organométallique, acyle, acyloxy, carboxy (et ses esters et/ou sels), acide sulfonique (et ses sels et ou sulfonates), alkoxy- ou aryloxy-carbonyle, et chaîne polymère préparée par un
20 mécanisme de polymérisation quelconque ;

• Z est choisi parmi hydrogène, halogène (chlore, brome, iode), alkyle éventuellement substitué, aryle éventuellement substitué, hétérocycle éventuellement substitué, $-\text{SR}^2$, alkoxy-carbonyle éventuellement substitué, aryloxy-carbonyle éventuellement substitué ($-\text{COOR}^2$), carboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy ($-\text{OCOR}^2$) éventuellement substitué, carbamoyle ($-\text{CONHR}^2$, $-\text{CONR}^2\text{R}^3$) éventuellement substitué, cyano ($-\text{CN}$), dialkyl- ou
25 diarylphosphonato [$-\text{P}(=\text{O})\text{OR}^2$], dialkyl- ou diaryl-phosphinato [$-\text{P}(=\text{O})\text{R}^2$], chaîne polymère préparée par un mécanisme de polymérisation quelconque, groupe $-\text{OR}^2$, et groupe $-\text{NR}^2\text{R}^3$,

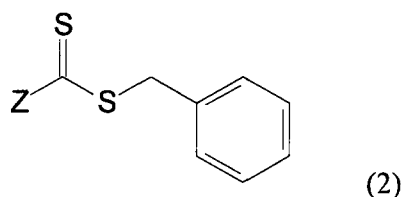
• R^2 et R^3 , identiques ou différents, sont sélectionnés dans le groupe constitué de alkyle en
30 C_1 à C_{18} , alcényle en C_2 à C_{18} , aryle C_6 à C_{18} , hétérocyclyle, aralkyle, alkaryle, chacun de ces groupes pouvant être éventuellement substitués et dans lesquels les substituants sont

choisis parmi époxy, hydroxy, alkoxy, acyle, acyloxy, carboxy (et ses esters et/ou sels), acide sulfonique (et ses sels et ou sulfonates), alkoxy- ou aryloxy-carbonyle, isocyanato, cyano, silyle, halo et dialkylamino.

[0018] Le groupement R tel que défini ci-dessus peut être libéré sous la forme d'un radical R», qui amorce la polymérisation par radicaux libres.

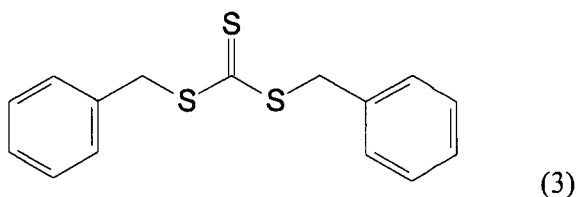
[0019] Parmi les agents de transfert de chaîne RAFT au sens de la présente invention, on peut notamment citer les dithioesters (composés comportant au moins un motif -C(=S)S-), les dithiocarbonates ou xanthates (composés comportant au moins un motif -O-C(=S)S-), les dithiocarbamates (composés comportant au moins un motif -N-C(=S)S-) et les trithiocarbonates (composés comportant au moins un motif -S-C(=S)S-).

[0020] Parmi les dithioesters pouvant être avantageusement utilisés dans le cadre de l'invention, on peut citer ceux répondant à la formule (2) suivante :



dans laquelle Z représente un groupe choisi parmi -C₆H₅, -CH₃, un groupe pyrrole, -OC₆F₅, un groupe pyrrolidinone, -OC₆H₅, -OC₂H₅, -N(C₂H₅)₂, et avantageusement le groupe -S-CH₂-C₆H₅.

[0021] Lorsque Z représente le groupe -S-CH₂-C₆H₅, l'agent RAFT est le trithiocarbonate de dibenzyle (ou DBTTC) de formule (3) suivante :



[0022] S'agissant d'agents de transfert de chaîne, sont tout particulièrement appropriés le DBTTC (n° CAS 26505-29-0). L'agent RAFT utilisé de manière tout à fait préférée est le trithiocarbonate de dibenzyle (DBTTC).

[0023] Par polymère obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre au moins un agent RAFT (désigné dans la suite par "polymère RAFT"), on entend tous les polymères et copolymères préparés à partir d'au moins un monomère susceptible d'être polymérisé par voie radicalaire. De préférence les polymères RAFT au sens de la présente

invention comprennent les polymères et copolymères obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée de monomères vinyliques, substitués ou non (tels que les monomères acryliques, méthacryliques, styréniques), de monomères diéniques (tels que butadiène, isoprène), et autres et leurs mélanges.

5 **[0024] Plus** particulièrement les polymères RAFT sont des homopolymères ou des copolymères comportant un ou plusieurs segments (blocs) choisis parmi l'acide acrylique, les acrylates d'alkyle et dérivés, l'acide méthacrylique, les méthacrylates d'alkyle et dérivés, le styrène et dérivés, le butadiène, l'isoprène, le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle, seuls ou en mélanges, tels que les SAS, SBS, et autres.

10 **[0025] De** manière surprenante, la Demanderesse a maintenant découvert qu'il est possible de masquer l'odeur spécifique des agents RAFT et des polymères RAFT tels qu'ils viennent d'être définis, en combinant audit agent RAFT ou audit polymère RAFT, au moins un agent masquant d'odeur.

[0026] L'agent masquant d'odeur peut être de tout type connu de l'homme du métier et de
15 préférence choisi de telle manière que l'agent masquant d'odeur est substantiellement inerte vis-à-vis de l'agent RAFT et du polymère obtenu par polymérisation RAFT. En d'autres termes, l'agent masquant d'odeur est avantageusement choisi de telle sorte que la réactivité/performance de l'agent de RAFT n'est pas substantiellement modifiée par l'agent masquant d'odeur et que les propriétés du polymère obtenu par polymérisation
20 RAFT ne sont pas substantiellement modifiées par l'agent masquant d'odeur.

[0027] Ainsi l'agent masquant d'odeur de la composition selon l'invention comprend de préférence au moins un composé choisi parmi les mono-esters, les di- et/ou tri-esters, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les terpènes et leurs mélanges.

[0028] La quantité d'agent masquant comprise dans l'agent RAFT et/ou le polymère
25 RAFT est comprise entre 10 ppm et 15%, de préférence entre 100 ppm et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0029] La quantité d'agent masquant peut varier dans de grandes proportions dans la plage indiquée ci-dessus, selon l'effet souhaité, l'intensité de l'odeur à masquer, les teneurs respectives des divers produits utilisés et sous-produits formés lors de la polymérisation
30 par voie radicalaire contrôlée RAFT et sous-produits de dégradation des groupes soufrés terminaux ou inclus dans les chaînes de polymères RAFT.

[0030] Des quantités d'agent masquant inférieures à quelques ppm peuvent être trop faibles pour obtenir l'effet souhaité. Des quantités d'agent masquant supérieures à 15% peuvent avoir des effets néfastes pour la réaction de polymérisation et les applications finales des polymères RAFT.

5 **[0031]** Dans la description de la présente invention, les pourcentages sont indiqués en poids, sauf mention spécifique contraire. Sauf mention contraire, « ppm » signifie partie par million en poids.

[0032] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent masquant d'odeur b) comprend un ou plusieurs des composés choisis parmi :

10 bl) les mono-esters ;

b2) les di- et/ou tri-esters ;

b3) les alcools, avantageusement les mono-alcools, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 6 à 20 atomes de carbone, de préférence encore de 8 à 11 atomes de carbone, lesdits atomes de carbone formant une chaîne linéaire ou ramifiée comportant
15 éventuellement une ou plusieurs insaturation(s) sous forme de double(s) liaison(s), et comportant éventuellement une structure cyclique à 5 ou 6 chaînons, saturée, ou totalement ou partiellement insaturée ;

b4) les aldéhydes et/ou les cétones, en particulier les aldéhydes et/ou les cétones de formule R^a-CO-R^b , dans laquelle R^a représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 1
20 à 6 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, éventuellement comprenant une ou plusieurs insaturation(s) sous forme de double(s) liaison(s), et R^b représente l'atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée cyclique ou bien une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, éventuellement, mais de préférence, substituée par une structure cyclique, R^b comportant de 6 à 12 atomes de carbone, comprenant éventuellement une ou plusieurs insaturation(s)
25 sous forme de double(s) liaison(s) et étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle ; et

b5) les terpènes.

[0033] Comme exemples illustratifs, mais non limitatifs, de mono-esters mentionnés sous bl), on peut citer les esters d'acides en C_2-C_{20} saturés ou insaturés, tels que les acétates,
30 propionates, butyrates, méthylbutyrates, pentanoates, hexanoates, heptanoates, caproates, oléates, linoléates, linolénates, d'éthyle, de propyle, de butyle, de pentyle, de 2-

méthylbutyle, d'*iso*-amyle, d'hexyle, de benzyle, de phényléthyle, de menthyle, de carvyle, et autres, ainsi que leurs mélanges.

[0034] **Sont** plus particulièrement préférés l'acétate d'wo-amyle, l'acétate d'hexyle, le butyrate de 2-méthylbutyle, le butyrate d'wo-amyle, l'acétate de benzyle, l'acétate de phényléthyle et les mélanges de ces composés.

[0035] **Comme** exemples illustratifs, mais non limitatifs, de di- et/ou tri-esters b2), on peut citer les or/Ao-phthalates, tel que l'*ortho*-phthalate de diéthyle ; les citrates, tels que le citrate de triéthyle ; et/ou les malonates, tel que le malonate de diéthyle.

[0036] **Comme** exemples illustratifs, mais non limitatifs, d'alcools b3) précédemment, on peut citer de préférence les mono-alcools, dont la fonction hydroxyle est de préférence portée par un atome de carbone sp^2 . Il doit être entendu que la fonction hydroxyle peut également être portée par un atome de carbone inclus dans une structure cyclique comme définie précédemment.

[0037] **Les** alcools b3) pouvant être utilisés dans l'agent masquant d'odeur et tels que définis ci-dessus sont avantageusement et à titre d'exemples non limitatifs choisis parmi le menthol, le néo-menthol, l'alcool phényléthylque, l'alcool benzylique, le citronellol, le dihydromyrcénol, le dihydroterpinéol, le dimétol, l'éthyl-linalol, le géraniol, le linalol, le tétrahydrolinalol, le tétrahydromyrcénol, le nérol, et autres, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux.

[0038] **Comme** exemples illustratifs, mais non limitatifs, d'aldéhydes et de cétones indiquées sous b4), on peut citer de préférence le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le valéraldéhyde, le capraldéhyde, le benzaldéhyde, le géraniol, le néral, le citronellal, et de manière générale les aldéhydes ayant des groupements hydrocarbonés comportant une ou plusieurs insaturations de type oléfinique, la menthone, l'iso-menthone, le 1,8-cinéole, Pascaridole, la flavonone, les damascones, les damascénones, les ionones, les irisonnes, les méthylionones, la frambinone (n° CAS 5471-51-2), ou encore les aldéhydes porteurs de groupements hydrocarbonés comportant une ou plusieurs insaturations de type aromatique, par exemple la vanilline, l'éthylvanilline, et autres. Des mélanges de deux ou plusieurs aldéhydes et/ou cétones tels que décrits ci-dessus, eux en toutes proportions, peuvent bien entendu être utilisés.

[0039] **Comme** exemples illustratifs, mais non limitatifs, de terpènes indiqués sous b5), on peut par exemple citer les terpinènes, le myrcène, le limonène, le terpinolène, les pinènes,

le sabinène, le camphène, et autres, les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux, ainsi que les essences à base de terpènes, notamment celles comprenant ces ingrédients.

[0040] En outre, l'agent masquant d'odeur b) utilisable dans le cadre de la présente invention peut comprendre, en quantités minoritaires, d'autres agents (fragrances) habituellement utilisés dans le domaine de la parfumerie.

[0041] La composition b) destinée à masquer l'odeur des agents RAFT et/ou polymères RAFT, et telle que décrite précédemment peut, le cas échéant, voir si nécessaire, comprendre en outre un ou plusieurs additifs couramment utilisés dans le domaine. De tels additifs peuvent par exemple être choisis parmi, et de manière non limitative, les solvants, les pigments, les colorants, les conservateurs, les biocides, les stabilisants, les anti-oxydants et autres, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

[0042] Parmi les solvants, des exemples tout particulièrement préférés sont les alcools, les éthers, les cétones, les esters, les acétates, les glycols, et plus généralement les solvants polaires aprotiques. De manière particulièrement avantageuse, le solvant est choisi de telle façon que celui-ci n'a pas d'influence sur le milieu de polymérisation dans lequel il sera introduit. De manière tout à fait avantageuse, le solvant est choisi parmi le toluène, la diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), le dipropylèneglycolmonométhyléther, la méthyl-éthylcétone, la méthyl-wo-butylcétone, l'acétate de butyle, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

[0043] Il doit être compris que les mono-, di- ou tri-esters présents dans la composition b) d'agent masquant d'odeur, en tant que composant bl) et ou b2) peut également avoir les fonctions des solvants définis ci-dessus.

[0044] Selon un aspect préféré, l'agent masquant d'odeur utilisé dans la composition de la présente invention est choisi parmi les agents masquant d'odeurs qui comprennent :

- au moins un composant bl) ;
- au moins un composant bl) et au moins un composant b2) ;
- au moins un composant bl) et au moins un composant b3) ;
- au moins un composant bl) et au moins un composant b4) ;
- au moins un composant bl) et au moins un composant b5) ;
- au moins un composant bl), au moins un composant b2) et au moins un composant b3) ;
- au moins un composant bl), au moins un composant b2) et au moins un composant b4) ;
- au moins un composant bl), au moins un composant b2) et au moins un composant b5) ;

- au moins un composant bl), au moins un composant b3) et au moins un composant b4) ;
- au moins un composant bl), au moins un composant b3) et au moins un composant b5) ;
- au moins un composant bl), au moins un composant **bl)**, au moins un composant b3) et au moins un composant b4) ;
- 5 - au moins un composant bl), au moins un composant b2), au moins un composant b3) et au moins un composant b5) ;
- au moins un composant bl), au moins un composant b2), au moins un composant b3), au moins un composant b4) et au moins un composant b5) ;
- au moins un composant b2) ;
- 10 - au moins un composant b2) et au moins un composant b3) ;
- au moins un composant b2) et au moins un composant b4) ;
- au moins un composant b2) et au moins un composant b5) ;
- au moins un composant b2), au moins un composant b3) et au moins un composant b4) ;
- au moins un composant b2), au moins un composant b3) et au moins un composant b5) ;
- 15 - au moins un composant b2), au moins un composant b4) et au moins un composant b5) ;
- au moins un composant b2), au moins un composant b3), au moins un composant b4) et au moins un composant b5) ;
- au moins un composant b3) ;
- au moins un composant b3) et au moins un composant b4) ;
- 20 - au moins un composant b3) et au moins un composant b5) ;
- au moins un composant b3), au moins un composant b4) et au moins un composant b5) ;
- au moins un composant b4) ;
- au moins un composant b4) et au moins un composant b5) ; et
- au moins un composant b5).
- 25 **[0045]Selon** un aspect encore plus préféré, l'agent masquant d'odeur utilisé dans la composition de la présente invention est choisi parmi les agents masquant d'odeurs qui comprennent :
- au moins un composant bl) et au moins un composant b2) ;
- au moins un composant bl), au moins un composant b2) et au moins un composant b3) ;
- 30 - au moins un composant bl), au moins un composant b2) et au moins un composant b4) ;
- au moins un composant bl), au moins un composant b2) et au moins un composant b5) ;

- au moins un composant b1), au moins un composant b2), au moins un composant b3) et au moins un composant b4) ;

- au moins un composant b1), au moins un composant b2), au moins un composant b3) et au moins un composant b5) ; et

- 5 - au moins un composant b1), au moins un composant b2), au moins un composant b3), au moins un composant b4) et au moins un composant b5).

[0046] Comme indiqué précédemment, la composition selon la présente invention comprend au moins une composition d'agent masquant d'odeur b), ledit agent comprenant de 1% à 40%, de préférence de 2% à 35%, de préférence encore de 5% à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition b), d'au moins un mono-ester mentionné sous b1).

[0047] La composition d'agent masquant d'odeur b) comprend également au moins un di- et/ou tri-ester b2), en une quantité allant de 10% à 70% en poids, de préférence de 15% à 65% en poids, de préférence encore de 20% à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition b).

15 [0048] L'agent masquant d'odeur b) comprend également de 1% à 30%, de préférence de 5% à 25% en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins un alcool b3).

[0049] La quantité d'aldéhyde(s) ou de cétone(s) indiqué(s) sous b4) est avantageusement comprise dans une proportion allant de 0,5% à 20%, de préférence de 1% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

20 [0050] L'agent masquant d'odeur peut éventuellement comprendre également jusqu'à 20%, de préférence de 1% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins un terpène indiqué sous b5).

[0051] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent masquant d'odeur b) comprend :

25 b1) de 10% à 80% en poids d'au moins un mono-ester, de préférence de 40% à 60% en poids ; et

b2) de 20% à 90% en poids d'au moins un di- et/ou tri-ester, de préférence de 40% à 60% en poids.

[0052] Une composition typique selon ce mode de réalisation comprend :

30 b1) de 10% à 80% en poids d'au moins un mono-ester, de préférence de 40% à 60% en poids, choisi parmi l'acétate d'iso-amyle, le butyrate de 2-méthylbutyle et l'acétate de benzyle ; et

b2) de 20% à 90% en poids, de préférence de 40% à 60% en poids, d'*ortho*-phtalate de diéthyle.

[0053] Une composition particulièrement préférée comme agent masquant d'odeur utile dans le cadre de la présente invention comprend :

- 5 bl) environ 50% en poids d'acétate d'wo-amyle, et
 b2) environ 50% en poids d'*ortho*-phtalate de diéthyle.

[0054] On note C1 cette composition dans la suite du présent exposé.

[0055] Une autre composition particulièrement préférée comme agent masquant d'odeur utile dans le cadre de la présente invention comprend :

- 10 bl) environ 25% en poids d'acétate d'wo-amyle, environ 15% en poids de butyrate de 2-méthylbutyle et environ 10% en poids d'acétate de benzyle ; et
 b2) environ 50% en poids d'*ortho*-phtalate de diéthyle.

[0056] On note C2 cette composition dans la suite du présent exposé.

[0057] Selon un autre mode de réalisation préféré, l'agent masquant d'odeur b) comprend :

- 15 bl) de 1% à 40% en poids d'au moins un mono-ester ;
 b2) de 10% à 70% en poids d'au moins un di- et/ou tri-ester ;
 b3) de 1% à 30% d'au moins un alcool ;
 b4) de 0,5% à 20% d'au moins un aldéhyde ou une cétone de formule R^a-CO-R^b ,
dans laquelle R^a représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 1 à 6 atomes de
20 carbone, linéaire ou ramifié, éventuellement comprenant une ou plusieurs insaturation(s)
sous forme de double(s) liaison(s), et R^b représente l'atome d'hydrogène, une chaîne
hydrocarbonée cyclique ou bien une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée
éventuellement mais de préférence substituée par une structure cyclique, R^b comportant de
6 à 12 atomes de carbone, comprenant éventuellement une ou plusieurs insaturation(s) sous
25 forme de double(s) liaison(s) et étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes
hydroxyle ; et
 b5) éventuellement jusqu'à 20% d'au moins un terpène.

[0058] Une composition typique d'agent masquant d'odeur adaptée pour les oxydes de sulfures organiques, selon la présente invention comprend en poids :

- 30 - de 5% à 30% en poids d'au moins un mono-ester bl), choisi parmi l'acétate d'wo-amyle, le méthyl-2-butyrate d'éthyle, le butyrate d'wo-amyle, l'acétate de phényléthyle, le caproate d'éthyle, l'acétate de benzyle, l'acétate d'hexyle et leurs mélanges ;

- de 20% à 60% en poids d'au moins un di- et/ou tri-ester b2) choisi(s) parmi les *ortho*-phtalates, tel que l'~~ortho~~-phtalate de diéthyle ; les citrates, tels que le citrate de triéthyle ; et les malonates, tel que le malonate de diéthyle, et leurs mélanges ;
- de 5% à 25% d'au moins un alcool, de préférence d'au moins deux alcools, de préférence encore d'au moins trois alcools, tels que décrits précédemment sous b3) ;
- de 1% à 10% d'au moins une cétone, de préférence au moins deux cétones, de préférence encore au moins trois cétones, telles que décrites précédemment sous b4) ; et
- de 1% à 10% d'au moins un, de préférence au moins deux, de préférence un mélange de, terpènes référencés plus haut sous b5).

10 **[0059]** Un exemple représentatif, mais non-limitatif, d'une telle composition est reproduite ci-dessous, dans laquelle chacun des composants comprend un, plusieurs, voire tous les composés listés :

<u>Composant b1)</u>		16,00%
comprenant acétate de benzyle, acétate d'hexyle, acétate d' <i>iso</i> -amyle,		
15	acétate de phényléthyle, caproate d'éthyle, méthyl-2-butyrate éthyle	
<u>Composant b3)</u>		
comprenant alcool phényléthylique, citronellol, géraniol, linalol,		
	c/i-3-hexénol	20,60%
<u>Composant b4)</u>		
20	comprenant 1-(4-hydroxyphenyl) butane-3-one, <i>alpha</i> -irison	4,50%
<u>Composant b5)</u>		
	terpènes d'orange	7,00%
<u>Autres</u>		
	comprenant citral, éthylmaltol, éthylméthylphénylglycidate	1,90%
25	<u>Composant b2)</u>	
	comprenant malonate de diéthyle, phtalate de diéthyle	q.s.p. 100,00%

[0060] Cette composition est notée C3 dans la suite du présent exposé.

[0061] Les compositions C1, C2 et C3 sont tout particulièrement adaptées pour le masquage de l'odeur, pour l'amélioration de l'odeur, des agents RAFT et/ou des polymères RAFT, et en particulier du DBTTC et des polymères obtenus par voie radicalaire contrôlée

30 en présence de DBTTC.

[0062] Ces compositions d'agents masquants d'odeur des agents RAFT et/ou polymères RAFT sont données à titre d'exemples et n'ont rien de restrictif quant à la diversité potentielle de compositions que permet la présente invention définie à l'aide des revendications annexées.

- 5 [0063] La composition à odeur masquée selon la présente invention peut être préparée selon tout procédé connu en soi en combinant simplement au moins un composant a) avec au moins une composition b) de masquage d'odeur. On peut par exemple ajouter au moins une composition b) à au moins un composant a), ou vice-versa, éventuellement sous agitation et/ou éventuellement en chauffant. Plus généralement, toute méthode connue de
10 mélange et/ou de chauffage peut être utilisée.

[0064] Les mélanges d'au moins un composant a) avec au moins une composition b) de masquage d'odeur peuvent être réalisées en voie liquide ou fondue, en présence éventuellement d'un ou plusieurs solvant(s), à pression atmosphérique, sous pression ou sous dépression, à toute température appropriée.

- 15 [0065] Parmi le ou les solvant(s) qui peuvent être ajoutés lors du mélange d'au moins un composant a) avec au moins une composition b) de masquage d'odeur sont de tout type connu en soi, et peuvent être tous types de solvants, ou de mélanges de solvants, industriels, qu'ils soient aqueux, minéraux, organiques ou hydro-organiques. Ainsi les solvants les plus couramment utilisés peuvent être ceux compris dans la liste non
20 exhaustive suivante : eau, mono-esters, di- et/ou tri-esters, alcools, aldéhydes, cétones, aromatiques, hydrocarbures et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

- [0066] En outre divers additifs couramment utilisés dans le domaine peuvent être ajoutés, le cas échéant et si nécessaire, lors du mélange d'au moins un composant a) avec au moins
25 une composition b) de masquage d'odeur. De tels additifs peuvent par exemple être choisis parmi, et de manière non limitative, les pigments, les colorants, les conservateurs, les biocides, les stabilisants, les anti-oxydants et autres, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

- [0067] La période de temps requise pour la préparation de la composition à odeur masquée
30 selon l'invention varie selon la nature et la quantité du ou des composant(s) a) et de la ou des composition(s) b), mais aussi en fonction de la température et de la pression choisies. En règle générale, cette durée correspond à la durée nécessaire pour obtenir un mélange

homogène et produisant l'effet recherché de masquage d'odeur du ou des composant(s) a) ; elle est généralement comprise entre quelques secondes et quelques minutes, voire une ou plusieurs heures.

[0068] Le procédé de préparation mentionné ci-dessus peut être réalisé par lots (procédé « batch ») ou encore en continu, notamment pour l'odorisation de polymères préparés en continu.

[0069] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 : DBTTC à odeur masquée

[0070] Afin de caractériser une composition parfumante permettant de masquer, d'améliorer, l'odeur du DBTTC, une procédure de test olfactif a été mise au point. Cette procédure permet de classer différentes formulations de manière hédonique.

Conditions opératoires :

[0071] Pour réaliser ce test olfactif, on utilise des fûts en polyéthylène (PE) de 30 litres, chacun muni d'un couvercle dans lequel est découpée une trappe d'environ 10 cm x 10 cm, permettant à un opérateur (panéliste) de sentir les vapeurs contenues dans le fût.

[0072] Dans chacun des fûts est placé un cristalliseur contenant 2 feuilles de papier absorbant (papier chromatographique). Sur chaque feuille est versé 1 mL de composition à tester. Les fûts sont conservés fermés pendant 24 heures à température ambiante. L'évaluation est réalisée ensuite en aveugle.

[0073] Les panélistes, au nombre de 3, viennent à tour de rôle pour tester les produits. Ils commencent par sentir le fût dans lequel se trouve le DBTTC de référence (non odorisé), puis les compositions à tester.

[0074] Les panélistes attribuent, selon leur préférence, une note à chacune des compositions à tester, par rapport à la référence qui a reçu arbitrairement la note 5. Les notes données par les panélistes vont de 1 (produit le plus agréable) à 10 (produit le plus désagréable).

Préparation des échantillons de test :

[0075] Le DBTTC de référence est le DBTTC commercialisé par la société Arkema sous le nom « BlocBuilder® DB ». Cet échantillon est nommé B₀.

[0076] Le même lot de DBTTC est additionné de 1500 ppm en poids d'une composition d'agent masquant d'odeur selon l'invention. On note B_i l'échantillon de DBTTC

comprenant la composition C1, B₂ l'échantillon de DBTTC comprenant la composition C2, et B₃ l'échantillon de DBTTC comprenant la composition C3.

[0077] Les résultats des tests olfactifs sont reproduits dans le tableau 1 suivant :

— Tableau 1 —

<i>Échantillon à tester</i>	<i>Panéliste 1</i>	<i>Panéliste 2</i>	<i>Panéliste 3</i>
B ₀	5	5	5
B ₁	3	4	3
B ₂	2	1	3
B ₃	1	2	2

5

[0078] On constate une nette amélioration de l'odeur du DBTTC lorsque celui-ci est additivé d'un agent masquant d'odeur selon l'invention.

Exemple 2 : Copolymère acrylique à odeur masquée obtenu par RAFT/DBTTC

10 [0079] On prépare un co-polymère à gradient de composition, à partir d'acrylate de butyle (48 % en poids), d'acrylate de 2-éthylhexyle (48 % en poids) et d'acide acrylique (4 % en poids). L'amorceur utilisé est l'azo-bis-isobutyronitrile (0,015 % en poids par rapport à la masse totale des monomères engagés) et en présence de DBTTC de référence (BlocBuilder® DB, Arkema, 0,15 % en poids par rapport à la masse totale des monomères
15 engagés). La synthèse est réalisée en milieu solvant (acétate d'éthyle). La résine ainsi obtenue contient 70% en poids de polymère en solution dans ce solvant.

[0080] On prépare des solutions-mère d'agents masquant d'odeur à raison de 0,5 g d'agent masquant dans 99,5 g d'acétate d'éthyle. On place 5 g de résine P₀ dans un flacon de 30 mL, muni d'un barreau aimanté, et on ajoute 0,1 g de solution-mère. Le flacon est
20 bouché et mis sous agitation à température ambiante pendant une nuit.

[0081] On verse le contenu du flacon dans une coupelle en Teflon® qui est ensuite placée dans une étuve ventilée, à 130°C et pression atmosphérique, afin d'éliminer le solvant. On obtient ainsi un film polymère qui est soumis à un test olfactif similaire à celui indiqué précédemment. Les coupelles sont déposées dans les fûts qui sont conservés fermés durant
25 24 heures. L'évaluation est réalisée ensuite en aveugle.

[0082] Les panélistes, au nombre de 3, viennent à tour de rôle pour tester les films polymères. Ils commencent par sentir le fût dans lequel se trouve le film à base de résine P₀ de référence (non odorisée), puis les films à tester.

[0083] Les panélistes attribuent, selon leur préférence, une note à chacun des films à tester, par rapport au film référence qui a reçu arbitrairement la note 5. Les notes données par les panélistes vont de 1 (produit le plus agréable) à 10 (produit le plus désagréable).

[0084] On note P_1 , P_2 et P_3 les films obtenus à partir de la résine odorisée avec les compositions C1, C2, C3, respectivement.

[0085] Les résultats des tests olfactifs sont reproduits dans le tableau 2 suivant :

— **Tableau 2** —

<i>Film à tester</i>	<i>Panéliste 1</i>	<i>Panéliste 2</i>	<i>Panéliste 3</i>
P_0	5	5	5
P_1	3	3	4
P_2	1	2	3
P_3	2	1	2

[0086] On constate une nette amélioration de l'odeur des polymères lorsque ceux-ci sont additivés avec un agent masquant d'odeur selon l'invention.

Exemple 3 : Copolymère styrène/acrylique à odeur masquée obtenu par RAFT/DBTTC

[0087] On prépare un co-polymère à gradient de composition, à partir de styrène (65 % en poids) et d'acide acrylique (35 % en poids). L'amorceur utilisé est le Luperox® DI (Arkema) (0,13 % en poids par rapport à la masse totale des monomères engagés) et en présence de DBTTC de référence (BlocBuilder® DB, Arkema, 2,57 % en poids par rapport à la masse totale des monomères engagés). La synthèse est réalisée en milieu solvant (méthyléthylcétone). La résine ainsi obtenue R_0 contient 50% en poids de polymère en solution dans ce solvant.

[0088] On place 5 g de résine R_0 dans un flacon de 30 mL, muni d'un barreau aimanté, et on ajoute 3000 ppm d'agent masquant d'odeur. Le flacon est bouché et mis sous agitation à 50°C pendant une nuit.

[0089] On verse le contenu du flacon dans une coupelle en Teflon® qui est ensuite placée dans une étuve ventilée, à 130°C et pression atmosphérique, afin d'éliminer le solvant. On obtient ainsi un film polymère qui est soumis à un test olfactif similaire à celui indiqué précédemment. Les coupelles sont déposées dans les fûts qui sont conservés fermés durant 24 heures. L'évaluation est réalisée ensuite en aveugle.

[0090] Les panélistes, au nombre de 3, viennent à tour de rôle pour tester les films polymères. Ils commencent par sentir le fût dans lequel se trouve le film à base de résine R₀ de référence (non odorisée), puis les films à tester.

[0091] Les panélistes attribuent, selon leur préférence, une note à chacun des films à tester, par rapport au film référence qui a reçu arbitrairement la note 5. Les notes données par les panélistes vont de 1 (produit le plus agréable) à 10 (produit le plus désagréable).

[0092] On note R₁, R₂ et R₃ les films obtenus à partir de la résine odorisée avec les compositions C1, C2, C3, respectivement.

[0093] Les résultats des tests olfactifs sont reproduits dans le tableau 2 suivant :

10

~ Tableau 2 -

<i>Film à tester</i>	<i>Panéliste 1</i>	<i>Panéliste 2</i>	<i>Panéliste 3</i>
R ₀	5	5	5
R ₁	3	4	4
R ₂	2	1	2
R ₃	1	1	1

[0094] On constate une nette amélioration de l'odeur des polymères lorsque ceux-ci sont additivés avec un agent masquant d'odeur selon l'invention.

REVENDICATIONS

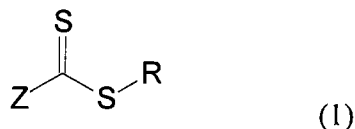
1. Composition comprenant :

- 5 a) au moins un agent RAFT et/ou au moins un polymère obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre au moins un agent RAFT ; et
b) au moins un agent masquant d'odeur,
dans laquelle la teneur en agent(s) masquant d'odeur b) est comprise entre 10 ppm et 15% en poids par rapport au poids total de la composition.

10

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle la teneur en agent(s) masquant d'odeur b) est comprise entre 100 ppm et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

- 15 3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle l'agent de transfert de chaîne RAFT répond à la formule (1) suivante :



où

- R est choisi parmi $-\text{CH}_2\text{R}^1$, $-\text{CHR}'\text{R}'^1$ et $-\text{CR}''\text{R}''^1$, avec R^1 , R'^1 et R''^1 , identiques ou
20 différents, représentant chacun indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi parmi alkyle éventuellement substitué, radical carbocyclique ou hétérocyclique saturé, non saturé ou aromatique, éventuellement substitué, alkylthio éventuellement substitué, groupe alkoxy éventuellement substitué, dialkylamino éventuellement substitué, groupe organométallique, acyle, acyloxy, carboxy (et ses esters et/ou sels), acide sulfonique (et ses
25 sels et ou sulfonates), alkoxy- ou aryloxy-carbonyle, et chaîne polymère préparée par un mécanisme de polymérisation quelconque ;
• Z est choisi parmi hydrogène, halogène (chlore, brome, iode), alkyle éventuellement substitué, aryle éventuellement substitué, hétérocycle éventuellement substitué, $-\text{SR}^2$, alkoxy-carbonyle éventuellement substitué, aryloxy-carbonyle éventuellement substitué ($-\text{COOR}^2$), carboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy ($-\text{OCOR}^2$) éventuellement substitué, carbamoyle ($-\text{CONHR}^2$, $-\text{CONR}^2\text{R}^3$) éventuellement substitué, cyano ($-\text{CN}$), dialkyl- ou

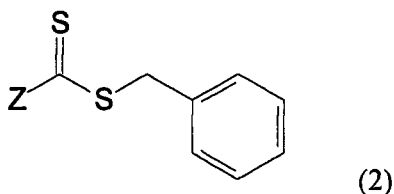
30

diarylphosphonato $[-P(=O)OR^2]_2$, dialkyl- ou diaryl-phosphinato $[-P(=O)R^2]_2$, chaîne polymère préparée par un mécanisme de polymérisation quelconque, groupe $-OR^2$, et groupe $-NR^2R^3$,

- R^2 et R^3 , identiques ou différents, sont sélectionnés dans le groupe constitué de alkyle en Ci à Cis, alcényle en C₂ à Cis, aryle C₆ à C₁₈, hétérocyclyle, aralkyle, alkaryle, chacun de ces groupes pouvant être éventuellement substitués et dans lesquels les substituants sont choisis parmi époxy, hydroxy, alkoxy, acyle, acyloxy, carboxy (et ses esters et/ou sels), acide sulfonique (et ses sels et ou sulfonates), alkoxy- ou aryloxycarbonyle, isocyanato, cyano, silyle, halo et dialkylamino.

10

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'agent de transfert de chaîne RAFT répond à la formule (2) suivante :



15 dans laquelle Z représente un groupe choisi parmi $-C\dot{O}HS$, $-CH_3$, un groupe pyrrole, $-OC_6H_5$, un groupe pyrrolidinone, $-OC_2H_5$, $-N(C_2H_5)_2$, et avantageusement le groupe $-S-CH_2-C_6H_5$.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'agent de transfert de chaîne RAFT est le trithiocarbonate de dibenzyle.

20

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère, obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre au moins un agent RAFT, est choisi parmi ceux obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée de monomères vinyliques, substitués ou non (tels que les monomères acryliques, méthacryliques, styrénique), de monomères diéniques (tels que butadiène, isoprène), et autres et leurs mélanges.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère, obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre au moins un

agent RAFT, est choisi parmi des homopolymères ou des copolymères comportant un ou plusieurs segments (blocs) choisis parmi l'acide acrylique, les acrylates d'alkyle et dérivés, l'acide méthacrylique, le méthacrylates d'alkyle et dérivés, le styrène et dérivés, le butadiène, l'isoprène, le chlorure de vinyle, l'acétate de vinyle, seul ou en mélange tels que
5 les SAS, SBS....

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'agent masquant d'odeur b) comprend un ou plusieurs des composés choisis parmi :

- b1) les mono-esters ;
- 10 b2) les di- et/ou tri-esters ;
- b3) les alcools, avantageusement les mono-alcools, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 6 à 20 atomes de carbone, de préférence encore de 8 à 11 atomes de carbone, lesdits atomes de carbone formant une chaîne linéaire ou ramifiée comportant éventuellement une ou plusieurs insaturation(s) sous forme de double(s) liaison(s), et
15 comportant éventuellement une structure cyclique à 5 ou 6 chaînons, saturée, ou totalement ou partiellement insaturée ;
- b4) les aldéhydes et les cétones de formule $R^a\text{-CO-R}^b$, dans laquelle R^a représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 1 à 6 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, éventuellement comprenant une ou plusieurs insaturation(s) sous forme de double(s)
20 liaison(s), et R^b représente l'atome d'hydrogène, une chaîne hydrocarbonée cyclique ou bien une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée éventuellement, mais de préférence, substituée par une structure cyclique, R^b comportant de 6 à 12 atomes de carbone, comprenant éventuellement une ou plusieurs insaturation(s) sous forme de double(s) liaison(s) et étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle ; et
25 b5) les terpènes.

9. Composition selon la revendication 8, dans laquelle b1) est choisi parmi les esters d'acides en $C_2\text{-C}_{20}$ saturés ou insaturés, tels que les acétates, propionates, butyrates, méthylbutyrates, pentanoates, hexanoates, heptanoates, caproates, oléates, linoléates,
30 linolénates, d'éthyle, de propyle, de butyle, de pentyle, de 2-méthylbutyle, d'*iso*-amyle, d'hexyle, de benzyle, de phényléthyle, de menthyle, de carvyle, et autres, ainsi que leurs mélanges.

10. Composition selon la revendication **8**, dans laquelle b2) est choisi parmi les *ortho*-phtalates, (de préférence l'*ort*/jo-phtalate de diéthyle), les citrates (de préférence le citrate de triéthyle) et les malonates (de préférence le malonate de diéthyle).

5

11. Composition selon la revendication **8**, dans laquelle b3) est choisi parmi le menthol, le «eo-menthol, l'alcool phényléthylique, l'alcool benzylique, le citronellol, le dihydromyrcénol, le dihydroterpinéol, le dimétol, Péthyl-linalol, le géraniol, le linalol, le tétrahydrolinalol, le tétrahydromyrcénol, le nérol, et autres, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux.

10

12. Composition selon la revendication **8**, dans laquelle b4) est choisi parmi le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le valéraldéhyde, le capraldéhyde, le benzaldéhyde, le géraniol, le néral, le citronellal, et de manière générale les aldéhydes ayant des groupements hydrocarbonés comportant une ou plusieurs insaturations de type oléfinique, la menthone, l'iso-menthone, le **1,8**-cinéole, l'ascaridole, la flavonone, les damascones, les damascénones, les ionones, les irisones, les méthylionones, et la frambinone, et autres, ainsi que leurs mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

15

13. Composition selon la revendication **8**, dans laquelle b5) est choisi parmi les terpinènes, le myrcène, le limonène, le terpinolène, les pinènes, le sabinène, le camphène, et autres, les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux, ainsi que les essences à base de terpènes, notamment celles comprenant ces ingrédients.

20

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'agent masquant d'odeur est choisi parmi les agents masquant d'odeurs qui comprennent :

25

- au moins un composant bl) et au moins un composant b2) ;
- au moins un composant bl), au moins un composant b2) et au moins un composant b3) ;
- au moins un composant bl), au moins un composant b2) et au moins un composant b4) ;

30

- au moins un composant bl), au moins un composant **bl)** et au moins un composant b5) ;
 - au moins un composant bl), au moins un composant b2), au moins un composant b3) et au moins un composant b4) ;
 - 5 - au moins un composant bl), au moins un composant b2), au moins un composant b3) et au moins un composant b5) ; et
 - au moins un composant bl), au moins un composant b2), au moins un composant b3), au moins un composant b4) et au moins un composant b5).
- 10 **15.** Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'agent masquant d'odeur comprend :
- bl) de 10% à 80% en poids d'au moins un mono-ester, de préférence de 40% à 60% en poids, choisi parmi l'acétate d'wo-amyle, le butyrate de 2-méthylbutyle et l'acétate de benzyle ; et
 - 15 b2) de 20% à 90% en poids, de préférence de 40% à 60% en poids, d'*ortho*-phtalate de diéthyle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2011/000405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08F2/38 C07C329/14
 ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification System followed by classification symbols)
 C08F C08K

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)

EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Wo 2008/103144 AI (COMMW SCIENT IND RES ORG; MOAD GRAEME [AU] ; THANG SAN HOA [AU] ; RIZZAR) 28 August 2008 (2008-08-28) cited in the appli cation exampl es -----	1-9
X	Wo 2005/113612 AI (DU PONT [US] ; FARNHAM WILLIAM BROWN [US] ; FRYD MICHAEL [US] ; MOAD GRAE) 1 December 2005 (2005-12-01) cited in the appli cation exampl es -----	1-9
X	FR 2 893 025 AI (ARKEMA SA [FR] ARKEMA [FR]) 11 May 2007 (2007-05-11) the whol e document ----- -/- .	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Spécial catégories of cited documents :

"A" document defining the général 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 spécial reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 2011

Date of mailing of the international search report

09/11/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Degrendel , Magal i

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2011/000405

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 976 726 A1 (ATOCHEM ELF SA [FR] ATOFINA [FR]) 2 February 2000 (2000-02-02) claims	1-15

X	US 5 559 271 A (SHAW JAMES E [US] ET AL) 24 September 1996 (1996-09-24) claims	1-15

X	FR 2 871 806 A1 (ESSI LOR INT [FR]) 23 December 2005 (2005-12-23) claims	1-15

X	W0 2007/067331 A1 (CHILDRENS MEDICAL CENTER [US] ; CHEN WEN G [US] ; SHANNON MICHAEL [US] ;) 14 June 2007 (2007-06-14) claim 1	1-15

X	US 2004/254258 A1 (HORI KOSHI HIROSHI [JP] ET AL) 16 December 2004 (2004-12-16) paragraphs [0058] - [0062] ; claims	1-15

A	Arkema: "Chain Transfer agents" , 2007 , XP002624680, Retrieved from the Internet: URL: http://www.arkema.com/pdf/EN/products/technical_brochure.pdf [retrieved on 2011-02-24] page 19	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2011/000405

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008103144	Al	28-08-2008	AU 2007347458 Al EP 2132235 Al US 2010137548 Al	28-08-2008 16-12-2009 03-06-2010
WO 2005113612	Al	01-12-2005	AU 2005245853 Al DE 602005003352 T2 EP 1751194 Al JP 2007537341 A KR 20070051778 A	01-12-2005 04-09-2008 14-02-2007 20-12-2007 18-05-2007
FR 2893025	Al	11-05-2007	NONE	
EP 0976726	Al	02-02-2000	AT 241597 T AU 764075 B2 AU 4234599 A BR 9902938 A CA 2277895 Al CN 1243825 A CO 5231229 Al DE 69908252 D1 DE 69908252 T2 DK 976726 T3 EG 22544 A ES 2200481 T3 FR 2781795 Al GC 0000106 A HU 9902626 A2 ID 23475 A JP 4394201 B2 JP 2000053637 A KR 20000012068 A NO 993642 A NZ 336950 A PL 334700 Al PT 976726 E RO 120406 B1 RU 2219168 C2 SG 93838 Al SK 101899 A3 TR 9901835 A2 TW 1224092 B UA 64738 C2 US 2001005766 Al ZA 9904890 A	15-06-2003 07-08-2003 24-02-2000 09-05-2000 31-01-2000 09-02-2000 27-12-2002 03-07-2003 25-03-2004 29-09-2003 31-03-2003 01-03-2004 04-02-2000 29-06-2005 28-08-2000 27-04-2000 06-01-2010 22-02-2000 25-02-2000 01-02-2000 28-01-2000 14-02-2000 31-10-2003 30-01-2006 20-12-2003 21-01-2003 14-02-2000 21-02-2000 21-11-2004 15-02-2001 28-06-2001 02-02-2000
US 5559271	A	24-09-1996	NONE	
FR 2871806	Al	23-12-2005	AT 410456 T BR PI0512368 A CN 101006114 A EP 1771489 Al WO 2006005874 Al JP 2008503635 A KR 20070039055 A US 2008013042 Al	15-10-2008 11-03-2008 25-07-2007 11-04-2007 19-01-2006 07-02-2008 11-04-2007 17-01-2008
WO 2007067331	Al	14-06-2007	CN 101360487 A EP 1965781 Al	04-02-2009 10-09-2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2011/000405

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 2007134277 AI	14-06-2007

US 2004254258 AI	16-12-2004	EP 1524289 AI	20-04-2005
		W0 2004005374 AI	15-01-2004
		US 2007149639 AI	28-06-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/000405

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08F2/38 C07C329/14
ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C08F C08K

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	Wo 2008/103144 AI (COMMW SCIENT IND RES ORG; MOAD GRAEME [AU] ; THANG SAN HOA [AU] ; RIZZAR) 28 août 2008 (2008-08-28) cité dans la demande exempl es -----	1-9
X	Wo 2005/113612 AI (DU PONT [US] ; FARNHAM WILLIAM BROWN [US] ; FRYD MICHAEL [US] ; MOAD GRAE) 1 décembre 2005 (2005-12-01) cité dans la demande exempl es -----	1-9
X	FR 2 893 025 AI (ARKEMA SA [FR] ARKEMA [FR]) 11 mai 2007 (2007-05-11) le document en enti er ----- -/- .	1-15



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 spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 novembre 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/11/2011

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

Fonctionnaire autorisé

Degrendel , Magal i

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/000405

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 976 726 A1 (ATOCHEM ELF SA [FR] ATOFINA [FR]) 2 février 2000 (2000-02-02) revendications	1-15
X	US 5 559 271 A (SHAW JAMES E [US] ET AL) 24 septembre 1996 (1996-09-24) revendications	1-15
X	FR 2 871 806 A1 (ESSI LOR INT [FR]) 23 décembre 2005 (2005-12-23) revendications	1-15
X	W0 2007/067331 A1 (CHILDRENS MEDICAL CENTER [US] ; CHEN WEN G [US] ; SHANNON MICHAEL [US] ;) 14 juin 2007 (2007-06-14) revendication 1	1-15
X	US 2004/254258 A1 (HORI KOSHI HIROSHI [JP] ET AL) 16 décembre 2004 (2004-12-16) alinéas [0058] - [0062] ; revendications	1-15
A	Arkema: "Chain Transfer agents" , 2007 , XP002624680, Extrait de l'Internet: URL: http://www.arkema.com/pdf/EN/product_s/technical_brochure.pdf [extrait le 2011-02-24] page 19	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/000405

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008103144	Al	28-08-2008	AU 2007347458 Al	28-08-2008
			EP 2132235 Al	16-12-2009
			US 2010137548 Al	03-06-2010

WO 2005113612	Al	01-12-2005	AU 2005245853 Al	01-12-2005
			DE 602005003352 T2	04-09-2008
			EP 1751194 Al	14-02-2007
			JP 2007537341 A	20-12-2007
			KR 20070051778 A	18-05-2007

FR 2893025	Al	11-05-2007	AUCUN	

EP 0976726	Al	02-02-2000	AT 241597 T	15-06-2003
			AU 764075 B2	07-08-2003
			AU 4234599 A	24-02-2000
			BR 9902938 A	09-05-2000
			CA 2277895 Al	31-01-2000
			CN 1243825 A	09-02-2000
			CO 5231229 Al	27-12-2002
			DE 69908252 D1	03-07-2003
			DE 69908252 T2	25-03-2004
			DK 976726 T3	29-09-2003
			EG 22544 A	31-03-2003
			ES 2200481 T3	01-03-2004
			FR 2781795 Al	04-02-2000
			GC 0000106 A	29-06-2005
			HU 9902626 A2	28-08-2000
			ID 23475 A	27-04-2000
			JP 4394201 B2	06-01-2010
			JP 2000053637 A	22-02-2000
			KR 20000012068 A	25-02-2000
			NO 993642 A	01-02-2000
			NZ 336950 A	28-01-2000
			PL 334700 Al	14-02-2000
			PT 976726 E	31-10-2003
			RO 120406 B1	30-01-2006
			RU 2219168 C2	20-12-2003
			SG 93838 Al	21-01-2003
			SK 101899 A3	14-02-2000
			TR 9901835 A2	21-02-2000
			TW 1224092 B	21-11-2004
			UA 64738 C2	15-02-2001
			US 2001005766 Al	28-06-2001
			ZA 9904890 A	02-02-2000

US 5559271	A	24-09-1996	AUCUN	

FR 2871806	Al	23-12-2005	AT 410456 T	15-10-2008
			BR PI0512368 A	11-03-2008
			CN 101006114 A	25-07-2007
			EP 1771489 Al	11-04-2007
			WO 2006005874 Al	19-01-2006
			JP 2008503635 A	07-02-2008
			KR 20070039055 A	11-04-2007
			US 2008013042 Al	17-01-2008

WO 2007067331	Al	14-06-2007	CN 101360487 A	04-02-2009
			EP 1965781 Al	10-09-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/000405

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		US 2007134277 AI	14-06-2007

US 2004254258 AI	16-12-2004	EP 1524289 AI	20-04-2005
		W0 2004005374 AI	15-01-2004
		US 2007149639 AI	28-06-2007
