

(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
8 janvier 2015 (08.01.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/001234 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08K 5/05 (2006.01) C08K 5/10 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)
C08K 5/07 (2006.01) C08L 81/04 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2014/051649

(22) Date de dépôt international :

27 juin 2014 (27.06.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

13.56367 1 juillet 2013 (01.07.2013) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeur : **SAINT-LOUIS-AUGUSTIN, Pascal**; Appartement Q23, 60 Rue du Lacaou, F-64140 Billère (FR).

(74) Mandataire : **PRAS, Jean-Louis**; Arkema France (DRD-DPI), 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

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))

(54) Title : PHENOLIC POLYSULPHIDES HAVING AN IMPROVED ODOUR

(54) Titre : POLYSULFURES PHÉNOLIQUES À ODEUR AMÉLIORÉE

(57) Abstract : The present invention concerns a composition comprising at least 50% by weight of at least one poly(phenyl sulfide) and from a few ppm to 2% by weight relative to the total volume of the composition of at least one odour-masking agent comprising at least one compound chosen from alcohols, esters, aldehydes and ketones. The invention also concerns the use of an odour-masking agent for masking the odour of a poly(phenyl sulfide), in addition to the products obtained by using the poly(phenyl sulfide) composition having a masked odour.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition comprenant au moins 50% en poids d'au moins un poly(sulfure de phénol) et de quelques ppm à 2%, en poids par rapport au volume total de la composition, d'au moins un agent masquant d'odeur comprenant au moins un composé choisi parmi les alcools, les esters, les aldéhydes, et les cétones. L'invention concerne également l'utilisation d'un agent masquant d'odeur pour masquer l'odeur d'un poly(sulfure de phénol), ainsi que les produits obtenus en utilisant la composition de poly(sulfure de phénol) à odeur masquée.



WO 2015/001234 A1

POLYSULFURES PHÉNOLIQUES À ODEUR AMÉLIORÉE

5 **[0001]** La présente invention concerne le domaine des oligomères et polymères de sulfures de phénols et plus particulièrement celui des polysulfures d'alkylphénols, rassemblés sous la dénomination commune de polysulfures phénoliques ou encore poly(sulfures de phénol), dont l'odeur caractéristique est masquée.

10 **[0002]** Les poly(sulfures de phénol) sont des composés bien connus et largement utilisés dans de nombreux domaines de l'industrie et notamment en tant qu'additifs pour divers types de résines et autres matériaux polymères, et par exemple en tant qu'agents de couplage, accélérateurs de vulcanisation pour les caoutchoucs, agents ignifugeants, conservateurs, pour ne citer que les principales utilisations.

15 **[0003]** Ils sont par exemple utilisés comme agents de vulcanisation pour des caoutchoucs de type EPDM, comme décrit par exemple dans le brevet EP1675989 ou dans la demande WO2008074962 où ils sont incorporés à des mélanges-maîtres, comme agents de couplage pour des compositions élastomères comportant une charge renforçante, comme décrit par exemple dans le brevet EP1633813, comme accélérateurs de vulcanisation de caoutchoucs butyle, comme décrit par exemple dans la demande
20 US2008/0287623, ou encore comme agents de protection, notamment pour le bois, comme décrit par exemple dans le brevet EP0944460, pour ne citer que quelques références et utilisations de ces poly(sulfures de phénol).

25 **[0004]** Ces poly(sulfures de phénol) se présentent le plus souvent sous la forme de liquides visqueux, de poudres, de granulés ou bien formulés dans des matrices polymériques, par exemple dans des mélanges-maîtres de résines thermoplastiques (cf. WO2008074962 discuté ci-dessus), et certains de leurs représentants sont par exemple connus sous le nom générique de Vultac[®] commercialisés par la Société Arkema.

30 **[0005]** Parmi les méthodes de synthèse de poly(sulfures de phénol) qui se révèlent les plus rentables et plus utilisées industriellement, on peut citer les procédés consistant à faire réagir un phénol ou un alkylphénol avec :

- du monochlorure de soufre (S_2Cl_2) ou du dichlorure de soufre (SCl_2) en présence ou non d'un solvant, comme décrit par exemple dans les brevets US5827806 et US6303746,
- du soufre en présence ou non d'un solvant et éventuellement d'une base minérale,
35 comme par exemple décrit dans le brevet EP1123930.

[0006] Selon le procédé utilisé, les réactions mises en œuvre peuvent générer des sous-produits indésirables, parmi lesquels on peut citer des composés phénoliques chlorés, par exemple chlorophénols et chloro-(alkyl)phénols, mais aussi du soufre et des composés soufrés, tels que des dérivés thiophéniques, par exemple du 3-méthylthiophène, ou tels que des mercaptans, par exemple des mercapto-alkylphénols. Par ailleurs, du phénol et/ou des alkylphénols résiduels, de l'acide chlorhydrique, et autres impuretés peuvent subsister dans le produit final.

[0007] Même en opérant avec des procédés très sélectifs, avec des conditions minimisant la formation de tels sous-produits, et après purification du produit final employant une ou plusieurs techniques de purification connues de l'homme du métier, telles que distillation, recristallisation et autres, des très faibles quantités des impuretés et produits indésirables précités peuvent subsister dans le produit final.

[0008] Or ces impuretés et produits indésirables sont notamment responsables des odeurs désagréables, nauséabondes, fortes, voire agressives, dégagées par certains poly(sulfures de phénol) utilisés aujourd'hui, en particulier dans les divers produits préparés à partir de, ou traités par, ou encore comprenant de tels poly(sulfures de phénol). Aussi les industriels sont-ils parfois réticents à utiliser les poly(sulfures de phénol), malgré leur grande efficacité et leurs très bonnes propriétés, en raison du fait que les utilisateurs des produits finis peuvent être gênés par les odeurs rémanentes desdits poly(sulfures de phénol) dans lesdits produits finis.

[0009] Ces odeurs désagréables voire nauséabondes pourraient amener les industriels à préférer d'autres additifs générant moins d'odeurs nauséabondes mais qui pourraient se révéler moins efficaces que les poly(sulfures de phénol).

[0010] Il reste par conséquent un besoin pour des composés de type poly(sulfures de phénol) moins odorants, ou tout au moins dont les odeurs dégagées sont moins agressives, voire plus agréables, voire quasiment inexistantes ou encore masquées, afin de pouvoir disposer de poly(sulfures de phénol) plus agréables à utiliser et de produits finis dénués d'odeurs ou dont les odeurs de poly(sulfures de phénol) sont masquées.

[0011] La Demanderesse a maintenant découvert qu'il est possible de masquer les odeurs, ou encore d'odoriser, les poly(sulfures de phénol) afin de permettre leurs utilisations et les utilisations des produits manufacturés à partir desdits poly(sulfures de phénol), sans être incommodés par les odeurs intrinsèques de ces poly(sulfures de phénol), et sans altérer leurs propriétés, i.e. tout en conservant leurs propriétés.

[0012] L'élimination ou le masquage d'odeurs de produits organiques, organiques, artificiels ou synthétiques, est un domaine bien connu et largement décrit dans l'art

antérieur. À ce sujet, on peut citer en particulier la demande US2011/0024678 qui décrit le masquage d'odeur de composés organiques soufrés, tels que les sulfures, disulfures et polysulfures de dialkyle ou leurs correspondants oxydés, ainsi que le brevet US5559271 qui décrit plus précisément le masquage d'odeur de polysulfures organiques de formule
5 générale $R-S_x-R$, où R est un radical aliphatique.

[0013] Contrairement aux poly(sulfures de phénol), ces composés de l'art antérieur possèdent un atome de soufre relié à un radical alkyle et aussi bien leurs structures chimiques que leurs procédés de préparation sont suffisamment différents pour que les odeurs qu'ils dégagent soient de nature totalement différente de celles desdits
10 poly(sulfures de phénol).

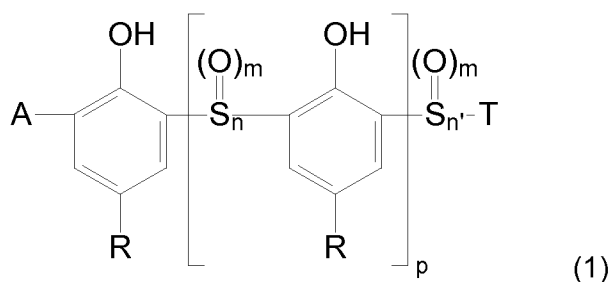
[0014] L'art antérieur ne fournit ainsi aujourd'hui aucune solution satisfaisante pour éliminer, ou tout au moins masquer, la ou les odeurs des poly(sulfures de phénol) et des produits dérivés qui les contiennent ou à partir desquels ils ont été fabriqués.

[0015] De manière surprenante, la Demanderesse a maintenant découvert qu'il est
15 possible de masquer en totalité ou au moins en partie les odeurs de poly(sulfures de phénol) en y ajoutant une très faible quantité d'au moins un agent masquant d'odeur. L'ajout d'au moins un agent masquant d'odeur dans au moins un poly(sulfure de phénol) permet d'obtenir une composition comportant ledit au moins un poly(sulfure de phénol) ou un produit préparé à partir dudit au moins un tel poly(sulfure de phénol), dont l'odeur a
20 disparu, a été masquée, ou tout au moins dont l'odeur est nettement moins désagréable. Ce masquage d'odeur permet ainsi une manipulation plus aisée et moins contraignante pour l'utilisateur, et permet également la préparation de produits finis dont les odeurs sont moins désagréables et moins gênantes pour les utilisateurs finaux.

[0016] Ainsi, et selon un premier aspect, la présente invention concerne une
25 composition comprenant :

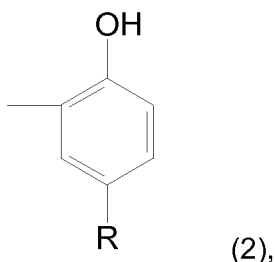
- a) au moins 50% et de préférence au moins 70%, de préférence encore au moins 80%, de manière tout à fait préférée au moins 90% en poids d'au moins un poly(sulfure de phénol) ; et
- b) de quelques ppm, avantageusement de 10 ppm, à 2%, de préférence de 10 ppm à 1%
30 en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins un agent masquant d'odeur comprenant au moins un composé choisi parmi b1) les alcools, b2) les esters, b3) les aldéhydes, b4) les cétones et b5) les éthers.

[0017] Dans le contexte de la présente invention, on entend par poly(sulfure de phénol), les oligomères ou polymères répondant à la formule (1) suivante :



dans laquelle :

- R représente un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné, linéaire, ramifié et/ou cyclique, totalement ou partiellement saturé ou insaturé, comportant de 1 à 20 atomes de carbones ;
- n et n' , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre un entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 8, de préférence encore entre 1 et 6, plus préférentiellement compris entre 1 et 4, bornes incluses ;
- p représente un entier compris entre 0 et 100, de préférence compris entre 0 et 50, de préférence encore compris entre 0 et 40 bornes incluses ;
- A représente un atome d'hydrogène, et T représente un radical de formule(2) :



ou bien, uniquement lorsque p est strictement supérieur à 0, A et T peuvent former ensemble une liaison simple, de manière à former un poly(sulfure de phénol) cyclique ;

- m représente 0, 1 ou 2.

[0018] On préfère les composés de formule (1) dans lesquels R représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone. Selon un mode de réalisation préféré, le radical R est choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, *n*-propyle, *iso*-propyle, *n*-butyle, *iso*-butyle, *tert*-butyle, *n*-pentyle, amyle, *iso*-amyle, *tert*-amyle, hexyles, heptyles, octyles et nonyles. Le radical R peut également être substitué par un ou plusieurs groupements cycliques, par exemple par un groupement aromatique, et typiquement R peut représenter un radical phénylprop-2-yle, comme décrit dans la demande US2007/0093613.

[0019] On préfère également les composés de formule (1) pour lesquels n et n', identiques ou différents sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi 1, 2, 3 et 4, et de préférence n et n' sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi 2, 3 et 4, de manière tout à fait préférée, n et n' représentent chacun le nombre entier 2.

5 **[0020]** On préfère en outre les composés de formule (1) dans lesquels n et n' représente chacun le nombre 1, lorsque m représente 1 ou 2. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les composés de formule (1) sont ceux dans lesquels m représente 0.

[0021] Selon un autre mode de réalisation, on préfère les composés de formule (1) pour
10 lesquels p représente un entier compris entre 1 et 40, de préférence compris entre 2 et 30, de préférence encore compris entre 3 et 25 bornes incluses.

[0022] Il doit être compris que la composition selon la présente invention peut comprendre plus d'un poly(sulfure de phénol) de formule (1) et en particulier plusieurs poly(sulfures de phénol) pour lesquels n et n', identiques ou différents, sont choisis
15 indépendamment l'un de l'autre parmi 2, 3 et 4. Dans de tels mélanges de poly(sulfures de phénol), la valeur moyenne de n et la valeur moyenne de n' sont de préférence chacune voisine de 2.

[0023] De même, lorsque plusieurs poly(sulfures de phénol) sont compris dans la composition selon la présente invention, les valeurs p des poly(sulfures de phénol)
20 peuvent être identiques ou différentes les unes des autres, et la valeur moyenne de p, dans de tels mélanges de poly(sulfures de phénol), peut typiquement être d'environ 5 à environ 10, bornes incluses.

[0024] Selon encore un mode de réalisation, la composition selon la présente invention, peut être formulée avec un ou plusieurs additifs ou charges, parmi lesquels on peut citer
25 les acides gras, par exemple l'acide stéarique, la silice, par exemple le gel de silice, l'urée et les dérivés d'urée.

[0025] Les poly(sulfures de phénol) utilisés dans les compositions selon la présente invention, sont bien connus de l'homme du métier et peuvent être tout particulièrement les poly(sulfures de phénol) commercialisés par la société Arkema sous la dénomination
30 générique Vultac[®], parmi lesquels on peut citer les Vultac[®] 2, Vultac[®] 3, Vultac[®] 5, Vultac[®] TB7, Vultac[®] 700, Vultac[®] 710, Vultac[®] TB710, et autres Vultac[®].

[0026] On peut également citer d'autres poly(sulfures de phénol) similaires, tels les GUS-34 et GUS-37 commercialisés par M&B GreenUS Co. Ltd., les RPS2, RPS5A, RPS5B, RPS700, RPS710 commercialisés par Jinan Evergrowing Rubber Additive Co.
35 Ltd., les Tackirol AP et Tackirol V200 commercialisés par la société TAOKA Chemical

Co., les Ethanox[®], et en particulier l'Ethanox[®] 323 et l'Ethanox[®] 323A de la société Albemarle, ainsi que le Dragonox 323 de la société Flying Dragon et le GY 323 du Guangzhou Research Institute.

5 **[0027]** Ainsi, les composants a) de la composition selon la présente invention, en particulier les Vultac[®], sont aisément disponibles dans le commerce ou peuvent être préparés selon tous procédés connus de l'homme du métier, et décrits dans la littérature scientifique et brevets.

10 **[0028]** Il doit être compris que l'invention concerne également les compositions comprenant les dérivés de poly(sulfures de phénol) de formule (1) décrite ci-dessus et notamment les composés de formule (1) dans lesquels la fonction hydroxyle du phénol a été modifiée (par exemple alkoxylée) et/ou les radicaux R des groupements phénoliques ont été modifiés (par exemple substitués, fonctionnalisés, et autre).

15 **[0029]** Il a maintenant été découvert que l'odeur des poly(sulfures de phénol) (composant a) de la composition de l'invention) peut être masquée de manière efficace par ajout d'au moins un agent masquant d'odeur (composant b) de la composition de l'invention).

20 **[0030]** La quantité d'agent masquant (composant b)) peut varier dans de grandes proportions dans la plage indiquée précédemment, selon l'effet souhaité, l'intensité de l'odeur à masquer, les teneurs résiduelles respectives des diverses impuretés pouvant être présentes dans le(s) composant(s) a) précédemment définis, et autres.

25 **[0031]** 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 2% peuvent être rédhibitoires d'un point de vue économique, ou avoir des effets néfastes selon les applications visées pour les poly(sulfures de phénol) et qui seront décrites plus loin dans la description.

[0032] De préférence, et de manière non limitative, la teneur en agent(s) masquant d'odeur b) est comprise entre 0,001% et 1% en poids, bornes incluses, par rapport au poids total de la composition, de préférence comprise entre 0,001% et 0,5% en poids, bornes incluses, par exemple environ 0,1% en poids.

30 **[0033]** La présente invention présente l'avantage de masquer l'odeur désagréable d'au moins un poly(sulfure de phénol), sans en modifier chimiquement la nature. Ainsi, la présente invention propose une composition comprenant a) une quantité majoritaire d'au moins un poly(sulfure de phénol) de formule (1), ou au moins un dérivé de poly(sulfure de phénol) de formule (1), à laquelle est ajoutée une quantité minoritaire d'une composition
35 b) masquant l'odeur désagréable du ou des composant(s) a).

[0034] 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.

[0035] Plus généralement, toute méthode connue de mélange et/ou de chauffage peut être utilisée. La préparation de la composition selon l'invention peut par exemple être effectuée sous pression atmosphérique, à une température comprise entre 0°C, de préférence comprise entre la température ambiante, et 250°C à 300°C du composant a), lorsque celui-ci est sous forme solide. On préfère tout particulièrement effectuer le mélange à une température supérieure à la température de fusion du composant a). La préparation peut également être effectuée sous pression ou sous dépression, à des températures comprises dans les gammes indiquées ci-dessus.

[0036] En variante, et selon un mode de réalisation préféré, le composant b) peut être ajouté au cours de la synthèse du composant a), et tout particulièrement en fin de synthèse du composant a), lorsqu'il est encore présent à l'état fondu, ou dans le solvant de réaction, avant de récupérer le composant a) sous forme solide, lorsque le composant a) est sous forme solide à température et pression ambiantes.

[0037] La période de temps requise pour la préparation de la composition à odeur masquée 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. Le procédé de préparation mentionné ci-dessus peut être réalisé par lots (procédé « batch ») ou encore en continu.

[0038] Comme indiqué précédemment, l'agent masquant d'odeur b) comprend un ou plusieurs des composés choisis parmi :

b1) les alcools ;

b2) les esters ;

b3) les aldéhydes

b4) les cétones ; et

b5) les éthers.

[0039] L'agent masquant d'odeur comprend ainsi au moins un alcool b1) qui peut être de tout type et avantageusement choisi parmi les mono-alcools, comprenant de 1 à 40

atomes de carbone, de préférence de 6 à 35 atomes de carbone, de préférence encore de 8 à 30 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 comportant éventuellement une structure cyclique à 5 ou 6 chaînons, saturée, ou totalement ou partiellement insaturée.

[0040] Comme exemples illustratifs, mais non limitatifs, d'alcools b1), on peut citer de préférence les mono-alcools, dont la fonction hydroxyle est de préférence portée par un atome de carbone sp^2 , et parmi ceux-ci ceux comprenant en outre éventuellement au moins un radical aryle. Par « radical aryle », on entend un radical hydrocarboné aromatique, choisi de préférence parmi phényle et naphthyle, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis de préférence parmi alkyle, alcényle, alkoxy, carbonyle et alkoxy-carboyle. De préférence le radical aryle est un radical phényle.

[0041] Ainsi, le composant b1) est de préférence un alcool comportant un radical aryle, de préférence encore un alcool primaire comportant un radical aryle, et de manière tout particulièrement préféré un hydroxy-alkylbenzène, par exemple choisi parmi, et de manière non limitative, parmi l'alcool benzylique, le phényléthanol, le propyléthanol, le butyléthanol, et autre, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

[0042] Il doit être entendu que les phénols utilisés comme produit de départ dans la synthèse des poly(sulfure de phénol) de formule (1) telle que décrite précédemment, ne font pas partie des alcools b1) de l'agent masquant d'odeur b).

[0043] Toutefois, des phénols substitués par un ou plusieurs groupements alkoxy peuvent être utilisés à titre d'alcool b1). Parmi ces alkoxyphénols, on peut citer par exemple, et de manière non limitative les 2-méthoxyphénols, et en particulier les 2-méthoxyphénols substitués en position 4 par un radical alkyle ou alcényle, où alkyle et alcényle comprennent les radicaux méthyle, éthyle, propyles, butyles, pentyles, hexyles, propényles, butényles, pentényles et hénényles, la marque du pluriel sur ces radicaux indiquant que leurs isomères sont inclus dans cette liste non exhaustive.

[0044] Les esters b2) de l'agent masquant d'odeur b) présent dans la composition de l'invention peuvent être en général de tous types connus de l'homme du métier, mais on préfère tout particulièrement les esters des alcools b1) listés précédemment, c'est-à-dire les esters de mono-alcools primaires, de préférence comportant un noyau aromatique et de préférence encore les esters formés à partir d'hydroxy-alkylphénols.

[0045] Comme exemples illustratifs, mais non limitatifs, d'esters mentionnés sous b2), on peut citer les esters d'acides en C_2 - C_{20} saturés ou insaturés, tels que les acétates,

propionates, butyrates, méthylbutyrates, pentanoates, hexanoates, heptanoates, benzoates, hydroxybenzoates, cyclopropylcarboxylates, cyclobutylcarboxylates, cyclopentylcarboxylates, cyclohexylcarboxylates, citrates, caproates, oléates, linoléates, linolénates, d'alkyle (linéaire ou ramifié, par exemple d'éthyle, de propyle, de butyle, de
5 pentyle, de 2-méthylbutyle, d'iso-amyle, d'hexyle), d'alcényle (linéaire ou ramifié comportant de 3 à 12 atomes de carbone), d'aryle (par exemple de benzyle, de phényléthyle), de dérivés de terpènes (par exemple de menthyle, de carvyle), et autres, ainsi que leurs mélanges.

[0046] Parmi les esters b2), on peut également citer les esters cycliques ou lactones, également dénommés alcanolides. On préfère les alcanolides ne comportant pas de
10 double liaison et les alcanolides comportant une seule double liaison intracyclique.

[0047] Parmi les esters b2), sont plus particulièrement préférés, à titre d'exemples non limitatifs, l'acétate de benzyle, l'acétate de phényléthyle, le 2-hydroxybenzoate de méthyle, le 2-hydroxybenzoate de benzyle, les butyrolactones, et les alcanolides
15 comportant de 6 à 12 atomes de carbone, par exemple les décanolides, undécanolides, dodécanolides, cyclopentadécanolides, oxacyclohexadécénones, ainsi que les pyranones, et benzopyranones, et les mélanges de deux ou plusieurs de ces composés.

[0048] L'agent masquant d'odeur b) peut en outre comprendre au moins un aldéhyde b3) et/ou au moins une cétone b4), et de préférence au moins un aldéhyde et/ou au
20 moins une cétone répondant à la formule $R^a\text{-CO-R}^b$, dans laquelle R^a représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturée ou partiellement ou totalement insaturée, éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux choisis parmi hydroxy, alcolxy, aryle, et R^b représente l'atome d'hydrogène (cas des aldéhydes), ou bien (cas des cétones) une chaîne hydrocarbonée
25 de 6 à 12 atomes de carbone linéaire, ramifiée ou cyclique, saturée ou partiellement ou totalement insaturée, éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux choisis parmi hydroxy, alcolxy, cycloalkyle, cycloalcényle, et aryle, aryle étant tel que défini précédemment.

[0049] Comme exemples illustratifs, mais non limitatifs, d'aldéhydes b3), on peut citer
30 de préférence le propanal, le butanal, le pentanal, l'hexanal, l'heptanal, l'octanal, le nonanal, le décanal, le undécanal, le docdécanal, le benzaldéhyde, le géraniol, le néral, le citronellal, ainsi que leurs homologues substitués, par exemple les hydroxydécanals les phénylpropanals, les phénylbutanals, les phénylpentanals, les phénylhexanals, les hydroxybenzaldéhydes, les alkoxybenzaldéhydes, et autres, ainsi que leurs homologues
35 substitués, et les mélanges de deux ou plusieurs de ces aldéhydes, en toutes proportions.

[0050] Comme exemples illustratifs, mais non limitatifs, de cétones b4), on peut citer de préférence la propanone, la butanone, la pentanone, l'hexanone, l'heptanone, l'octanone, la nonanone, la décanone, la undécanone, la dodécanone, et de préférence leurs homologues substitués, ainsi que les cétones cycliques parmi lesquelles on peut citer la menthone, l'*iso*-menthone, les ionones, les méthylionones, les phénylétanones, les benzopyranones, le 1,8-cinéole, l'ascaridole, la flavonone, la calone, la galbascone, et autres, ainsi que leurs homologues substitués, et les mélanges de deux ou plusieurs de ces cétones, en toutes proportions.

[0051] Par « homologues substitués », on entend les aldéhydes et cétones précités substitués par un ou plusieurs radicaux, qui peuvent être par exemple, et de manière non limitative, choisis parmi les radicaux alkyle, hydroxy, aryle, arylalkyle. Des exemples de tels homologues substitués comprennent, de manière non exhaustive, le 3-(4-éthylphényl)-2,2-diméthylpropanal, le 3-(2-éthylphényl)-2,2-diméthylpropanal, le 7-hydroxydécanal, le 7-hydroxy-3,7-diméthylheptanal, le 2-méthoxybenzaldéhyde, le 4-méthoxybenzaldéhyde, la 4-(4-hydroxyphényl)butan-2-one, et autres, ainsi que leurs mélanges.

[0052] L'agent masquant d'odeur b) peut en outre comprendre au moins un éther b5), et de préférence au moins un éther répondant à la formule R^a-O-R^b , dans laquelle R^a et R^b , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre une chaîne hydrocarbonée comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturée ou partiellement ou totalement insaturée, éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux choisis parmi hydroxy, alcoxy, cycloalkyle, cycloalcényle et aryle, aryle étant tel que défini précédemment.

[0053] Comme exemples illustratifs, mais non limitatifs, d'éthers b5), qui peuvent être symétriques ou non symétriques, cycliques ou non cycliques, on peut citer de préférence, les dialcyléthers éventuellement substitués (par exemples les bis-hydroxypropyléthers), les pyranes, les furanes, les benzopyranes, les benzofuranes, les naphthopyranes, les naphthofuranes, et autres, ainsi que leurs homologues substitués, et les mélanges de deux ou plusieurs de ces éthers, en toutes proportions.

[0054] 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, tels que acides gras, glycols, composés terpéniques, et autres bien connus de l'homme du métier.

[0055] La composition b) destinée à masquer l'odeur poly(sulfures de phénol), 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, et autres.

[0056] Parmi les solvants, des exemples tout particulièrement préférés sont les alcools, les éthers, les esters et les glycols. De manière particulièrement avantageuse, le solvant est choisi parmi le phtalate de diéthyle, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le di-éthylène glycol, le dipropylène glycol, les poly-éthylène glycols, les polypropylène glycols, et leurs mélanges, et de manière encore plus avantageuse parmi le phtalate de diéthyle, le dipropylène glycol, et leurs mélanges.

[0057] 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 comprenant :

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

10 **[0058]** 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 b1), au moins un composant b2) et au moins un composant b3) ;
- au moins un composant b1), au moins un composant b2) et au moins un composant b4) ;
- 15 - au moins un composant b1), 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) ;
- 20 - 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) ;
- 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), au moins un composant b4), et au moins un composant b5) ; et
- 25 - au moins un composant b2), au moins un composant b4), et au moins un composant b5).

[0059] Comme indiqué précédemment, la composition selon la présente invention comprend au moins une composition d'agent masquant d'odeur b). Selon un mode de réalisation, ledit agent comprend au moins un composant b1) et/ou au moins un composant b2) et/ou au moins un composant b3), chacun des composant b1), b2) et b3),
30 lorsqu'il est présent, est présent en une quantité supérieure ou égale à 1%, de préférence supérieure ou égale à 10% en poids par rapport au poids total de l'agent masquant d'odeur b).

[0060] Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition selon la présente invention comprend au moins une composition d'agent masquant d'odeur b) comprenant
35 au moins un composant b2) et/ou au moins un composant b4) et/ou au moins un

composant b5), chacun des composant b2), b4) et b5), lorsqu'il est présent, est présent en une quantité supérieure ou égale à 1%, de préférence supérieure ou égale à 10% en poids par rapport au poids total de l'agent masquant d'odeur b).

[0061] On préfère également les agents masquant d'odeur b), qui, lorsqu'ils comprennent au moins une cétone b4), comprennent une quantité de cétone(s) b4) comprise entre 0,1% et 40% en poids, de préférence entre 0,1% et 10% en poids, bornes incluses, par rapport au poids total de l'agent masquant d'odeur.

[0062] L'agent masquant d'odeur b) peut éventuellement comprendre également jusqu'à 20%, de préférence de 0,1% à 10%, de préférence encore de 0,1% à 1% en poids par rapport au poids total de l'agent masquant d'odeur, d'au moins une fragrance habituellement utilisée dans le domaine de la parfumerie.

[0063] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent masquant d'odeur b) comprend :

- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins un alcool b1),
- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins un ester b2),
- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins un aldéhyde b3), et
- le complément à 100% comprenant au moins une cétone b4) et/ou au moins un éther b5) et/ou une ou plusieurs autres fragrances et/ou additifs, comme indiqué précédemment.

[0064] Un agent masquant d'odeur b) typiquement adapté pour les poly(sulfures de phénol) selon la présente invention, comprend en poids :

- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins un alcool b1), choisi parmi l'alcool benzylique, le phényléthanol, le propyléthanol et le butyléthanol, ainsi que leurs mélanges en toutes proportions,
- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins un ester b2), choisi parmi l'acétate de benzyle, l'acétate de phényléthyle, le 2-hydroxybenzoate de méthyle, le 2-hydroxybenzoate de benzyle, les butyrolactones, et les hexanolides comportant de 6 à 12 atomes de carbone, ainsi que leurs mélanges en toutes proportions,
- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins un aldéhyde b3), choisi parmi le 3-(4-éthylphényl)-2,2-diméthylpropanal, le 3-(2-éthylphényl)-2,2-diméthylpropanal, le 7-hydroxydécanal, le 7-hydroxy-3,7-diméthyl-octanal, le 2-méthoxybenzaldéhyde, le 4-méthoxybenzaldéhyde, ainsi que leurs mélanges en toutes proportions, et

- le complément à 100% comprenant au moins une cétone b4) et/ou au moins un éther b5) et/ou une ou plusieurs autres fragrances et/ou additifs, comme indiqué précédemment.

5 [0065] Cette composition, notée C1 dans la suite du présent exposé, est tout particulièrement adaptée pour le masquage de l'odeur, pour l'amélioration de l'odeur, des poly(sulfures de phénol) de formule (1) décrite précédemment (composant a), et en particulier des poly(sulfures de phénol) commercialisés par la société Arkema sous le nom générique de Vultac®.

10 [0066] Selon encore un autre mode de réalisation préféré, l'agent masquant d'odeur b) comprend :

- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins un ester b2),
- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins une cétone b4),
- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins un éther b5),
- 15 et
- le complément à 100% comprenant au moins un alcool b1) et/ou au moins un aldéhyde b3) et/ou une ou plusieurs autres fragrances et/ou additifs, comme indiqué précédemment.

20 [0067] Un agent masquant d'odeur b) correspondant à ce mode de réalisation et également typiquement adapté pour les poly(sulfures de phénol) selon la présente invention, comprend en poids :

- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins un ester b2), choisi parmi les esters cycliques de type alcanolide, tels que définis précédemment,
- 25 • au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins une cétone b4), choisie parmi la menthone, l'/iso-menthone, les ionones, les méthylionones, les phényléthanones, les benzopyranones, le 1,8-cinéole, l'ascaridole, la flavonone, la calone, la galbascone, et autres, ainsi que leurs homologues substitués, et les mélanges de deux ou plusieurs de ces cétones, en toutes proportions,
- 30 • au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins un éther b5), choisi parmi les dialkyléthers éventuellement substitués (par exemples les bis-hydroxypropyléthers), les pyranes, les furanes, les benzopyranes, les benzofuranes, les naphtopyranes, les naphtofuranes, et autres, ainsi que leurs homologues substitués, et les mélanges de deux ou plusieurs de ces éthers, en toutes proportions,
- 35 et

- le complément à 100% comprenant au moins un alcool b1) et/ou au moins un aldéhyde b3) et/ou une ou plusieurs autres fragrances et/ou additifs, comme indiqué précédemment.

[0068] Cette composition, notée C2 dans la suite du présent exposé, est également tout particulièrement adaptée pour le masquage de l'odeur, pour l'amélioration de l'odeur, des poly(sulfures de phénol) de formule (1) décrite précédemment (composant a), et en particulier des poly(sulfures de phénol) commercialisés par la société Arkema sous le nom générique de Vultac®.

[0069] Ces compositions d'agents masquant d'odeur des poly(sulfures de phénol) de formule (1), et en particulier les compositions C1 et C2 décrites ci-dessus, sont données à titre d'exemples et n'ont rien de restrictif quant à la diversité potentielle des compositions que permet la présente invention définie à l'aide des revendications annexées.

[0070] Une composition tout particulièrement préférée selon la présente invention comprend :

- a) au moins 50% et de préférence au moins 70%, de préférence encore au moins 80%, de manière tout à fait préférée au moins 90% en poids d'au moins un poly(sulfure de phénol) de formule (1) telle que définie précédemment ; et
- b) de quelques ppm, avantageusement de 10 ppm, à 2% en poids, de préférence de 10 ppm à 1% en poids par rapport au volume total de la composition, d'au moins une composition C1 ou d'une composition C2, telles que définies précédemment.

[0071] Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'au moins un agent masquant d'odeur b) tel qu'il vient d'être défini pour atténuer, ou encore masquer l'odeur d'au moins un poly(sulfure de phénol), ou d'une composition comprenant au moins un poly(sulfure de phénol), notamment un poly(sulfure de phénol) de formule (1) telle que définie précédemment, et en particulier d'un poly(sulfure de phénol) de la famille des Vultac® commercialisé par la société Arkema.

[0072] Les compositions selon la présente invention comprenant majoritairement au moins un poly(sulfure de phénol) a) et au moins un agent masquant d'odeur b) trouvent des utilisations tout à fait avantageuses dans de nombreux domaines, et en particulier dans tous les domaines connus d'utilisation des poly(sulfures de phénol).

[0073] Ainsi, les compositions à odeur masquée selon l'invention peuvent par exemple être utilisées, à titre d'exemples non limitatifs, en tant qu'agents antioxydants et/ou stabilisants thermiques pour les matières plastiques ou pour les huiles, en tant que retardateurs de flamme pour les matières plastiques ou bien encore pour les fibres synthétiques ou végétales, en tant qu'agents de protection du bois, en tant qu'agents de

dismutation et blanchiment des résines végétales, en tant qu'agents de contrôle de charge pour toner, et autres, pour ne citer que quelques utilisations principales.

[0074] Les divers produits obtenus en utilisant une composition à odeur masquée selon l'invention présentent également une odeur atténuée, voire ne présentent aucune odeur désagréable ou irritante. En effet, de manière surprenante, l'agent masquant d'odeur présent dans la composition selon l'invention reste stable et permet l'obtention de produits, même lorsqu'ils sont préparés à des températures comprises entre 25 et 300°C, et ne présentent eux-mêmes pas d'odeur désagréable pour l'utilisateur final, comme ressentie lorsqu'ils sont préparés avec des compositions de poly(sulfures de phénol) à odeur non masquée.

[0075] Selon encore un autre aspect, la présente invention concerne un produit manufacturé préparé avec au moins une composition selon la présente invention. Des exemples de tels produits sont, à titre d'exemples non limitatifs, les produits à base d'élastomère, tel que des pneus ou des parties de pneus, par exemple bande roulement, revêtement intérieur, et autres, les produits à base de résines thermoplastiques, y compris les mélanges-maîtres comprenant un polymère et au moins une composition de poly(sulfure de phénol) selon l'invention, tel que par exemple les mélanges-maîtres commercialisés par la société MLPC sous la dénomination commerciale Mixland®, par exemple ceux dans lesquels est dispersé un mélange de poly(sulfure de phénol) et d'urée et auxquels on peut additionner au moins un agent masquant d'odeur b) selon l'invention.

[0076] Parmi les produits manufacturés et préparés avec au moins une composition selon la présente invention, on peut également citer les produits à base de colophane, à base de fibres végétales, telles que coton ou laine, les produits à base de polystyrène expansé, les composants de toners pour impression, les produits à base de bois traité avec des poly(sulfures de phénol), et autres.

[0077] La présente invention est maintenant illustrée par les exemples qui suivent et qui sont présentés sans aucune intention de limiter les divers modes de réalisation de l'invention.

Exemple 1 :

Composition à base de poly(sulfure de phénol) à odeur masquée

[0078] Afin de caractériser les compositions à odeur masquée selon l'invention, une procédure de test olfactif a été mise au point. Cette procédure permet de classer différentes compositions de manière hédonique.

Conditions opératoires :

[0079] 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.

5 **[0080]** Dans chacun des fûts est placé un cristalliseur contenant environ 25 grammes de composition à tester. Les fûts sont conservés fermés pendant 24 heures à température ambiante. L'évaluation est réalisée ensuite en aveugle.

[0081] Les panélistes, au nombre de 10, viennent à tour de rôle pour tester quelques produits par séance (au maximum 3 produits par séance). Ils commencent par sentir le fût dans lequel se trouve le poly(sulfure de phénol) de référence (sans agent masquant d'odeur), puis une des compositions à tester. Le poly(sulfure de phénol) de référence est le Vultac® 3 commercialisé par la société Arkema. Cet échantillon est nommé V.

10 **[0082]** 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 :

[0083] Une quantité connue de Vultac® 3 (environ 25 grammes) est mise à l'étuve à la température de 165°C, dans une coupelle en aluminium. Lorsque le Vultac® 3 est fondu et parfaitement agitable, on introduit une quantité donnée d'un agent masquant d'odeur à l'aide d'une pipette. On agite à l'aide d'une tige en verre pendant 1 min.

[0084] Après 10 minutes, on agite de nouveau pendant 1 mn. L'ensemble est placé encore 15 min à l'étuve. On laisse ensuite refroidir à température ambiante et le Vultac® 3 odorisé est récupéré.

25 **[0085]** Les échantillons sont alors testés selon le protocole décrit plus haut. Les échantillons préparés sont détaillés dans le tableau 1 suivant :

-- Tableau 1 --

| <i>Échantillon</i> | <i>Quantité de Vultac® 3 (g)</i> | <i>Agent masquant d'odeur</i> | <i>Quantité d'agent masquant d'odeur (mg, % en poids)</i> |
|---------------------------|---|--------------------------------------|--|
| V | 25,10 | - | - |
| 1 | 25,30 | C1 | 25 mg, soit 0,1% |
| 2 | 25,33 | C1 | 63 mg, soit 0,25% |
| 3 | 25,25 | C1 | 126 mg, soit 0,5% |

| <i>Échantillon</i> | <i>Quantité de Vultac® 3 (g)</i> | <i>Agent masquant d'odeur</i> | <i>Quantité d'agent masquant d'odeur (mg, % en poids)</i> |
|--------------------|----------------------------------|-------------------------------|---|
| 4 | 25,31 | C2 | 25 mg, soit 0,1% |
| 5 | 25,20 | C2 | 63 mg, soit 0,25% |
| 6 | 25,25 | C2 | 126 mg, soit 0,5% |
| 7 (comparatif) | 25,20 | limonène | 25,5 mg soit 0,1% |
| 8 (comparatif) | 25,15 | β-pinène | 25,7 mg soit 0,1% |

[0086] Les résultats du test olfactif sont reproduits dans le tableau 2 suivant :

-- Tableau 2 --

5

| <i>Échantillon à tester</i> | <i>Moyenne</i> | <i>Écart-type</i> | <i>Groupe</i> |
|-----------------------------|----------------|-------------------|---------------|
| V | 5 | 0 | A |
| 1 | 2,5 | 1,3 | A |
| 2 | 3,1 | 1,4 | A |
| 3 | 3,8 | 1,2 | A |
| 4 | 2,6 | 1,3 | A |
| 5 | 2,8 | 1,6 | A |
| 6 | 4,0 | 1,8 | B |
| 7 (comparatif) | 4,2 | 2,4 | B |
| 8 (comparatif) | 4,5 | 2,0 | B |

[0087] Le traitement statistique de ces résultats, réalisé à l'aide du logiciel FIZZ version 2.01 (Biosystèmes, Couternon, France), permet de calculer l'écart-type et de classer les échantillons en deux groupes en étudiant la PPDS (plus petite différence significative) fixée dans ce test à 1,05. Ce test statistique de comparaison de moyennes permet de déterminer d'un point de vue statistique si les moyennes de deux échantillons sont significativement différentes. Dans les exemples ci-dessus, le paramétrage statistique utilisé est fixé à 95%.

10

[0088] Si les moyennes ne sont pas significativement différentes, les deux échantillons sont classés dans un même groupe. Si les moyennes sont significativement différentes, les deux échantillons constituent deux groupes séparés (A et B dans les exemples illustratifs de l'invention).

15

[0089] La même opération est effectuée pour comparer tous les échantillons, ce qui permet *in fine* d'arriver à 1, 2 ou plusieurs groupes, chacun constitué d'échantillons dont les notes moyennes ne sont pas significativement différentes.

5 **[0090]** Les résultats présentés dans le Tableau 2 ci-dessus montrent qu'il existe une différence statistique significative indiquant une perception de l'odeur nettement plus agréable des échantillons comprenant une composition odorisée selon l'invention, par rapport à la référence (poly(sulfure de phénol) non odorisé), En revanche, un poly(sulfure de phénol) odorisé uniquement avec un terpène (limonène ou β -pinène, hors de l'invention) ne présente pas une odeur suffisamment masquée.

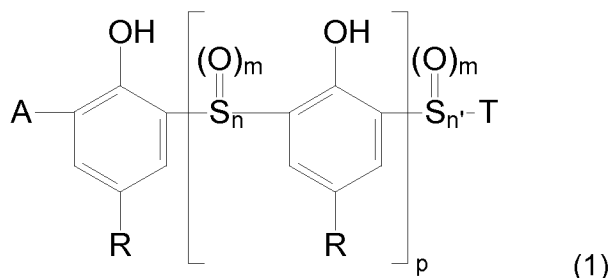
REVENDICATIONS

5 1. Composition comprenant :

a) au moins 50% et de préférence au moins 70%, de préférence encore au moins 80%, de manière tout à fait préférée au moins 90% en poids d'au moins un poly(sulfure de phénol) ; et

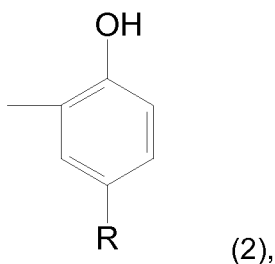
10 b) de quelques ppm, avantageusement de 10 ppm, à 2%, de préférence de 10 ppm à 1% en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins un agent masquant d'odeur comprenant au moins un composé choisi parmi b1) les alcools, b2) les esters, b3) les aldéhydes, b4) les cétones et b5) les éthers.

15 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit au moins un poly(sulfure de phénol) répond à la formule (1) suivante :



dans laquelle :

- R représente un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné, linéaire, ramifié et/ou cyclique, totalement ou partiellement saturé ou insaturé, comportant de 1 à 20 atomes de carbones ;
- n et n', identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre un entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 1 et 8, de préférence encore entre 1 et 6, plus préférentiellement compris entre 1 et 4, bornes incluses ;
- p représente un entier compris entre 0 et 100, de préférence compris entre 0 et 50, de préférence encore compris entre 0 et 40 bornes incluses ;
- A représente un atome d'hydrogène, et T représente un radical de formule(2) :



ou bien, uniquement lorsque p est strictement supérieur à 0, A et T peuvent former ensemble une liaison simple, de manière à former un poly(sulfure de phénol) cyclique ;
et

- 5 • m représente 0, 1 ou 2.

3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, formulée avec un ou plusieurs additifs ou charges, de préférence choisis parmi les acides gras, la silice, l'urée et les dérivés d'urée.

10

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'agent masquant d'odeur b) comprend au moins un alcool b1) choisi parmi les mono-alcools, comprenant de 1 à 40 atomes de carbone, de préférence de 6 à 35 atomes de carbone, de préférence encore de 8 à 30 atomes de carbone, lesdits atomes de
15 carbone formant une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 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.

20

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'alcool b1) est choisi parmi l'alcool benzylique, le phényléthanol, le propyléthanol, le butyléthanol, les 2-méthoxyphénols substitués en position 4 par un radical alkyle ou alcényle, et autres, ainsi que les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

25

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le au moins un ester b2) est choisi parmi acétates, propionates, butyrates, méthylbutyrates, pentanoates, hexanoates, heptanoates, benzoates, hydroxybenzoates, cyclopropylcarboxylates, cyclobutylcarboxylates, cyclopentylcarboxylates, cyclohexyl-
30 carboxylates, citrates, caproates, oléates, linoléates, linolénates, d'alkyle linéaire ou

ramifié, d'alcényle linéaire ou ramifié comportant de 3 à 12 atomes de carbone, d'aryle, de dérivés de terpènes, les lactones, et autres, ainsi que leurs mélanges.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les aldéhydes b3) sont choisis parmi le propanal, le butanal, le pentanal, l'hexanal, l'heptanal, l'octanal, le nonanal, le décanal, le undécanal, le dodécanal, le benzaldéhyde, le géraniol, le néral, le citronellal, les hydroxydécanals les phénylpropanals, les phénylbutanals, les phénylpentanals, les phénylhexanals, les hydroxybenzaldéhydes, les alkoxybenzaldéhydes, et autres, ainsi que leurs homologues substitués, et les mélanges de deux ou plusieurs de ces aldéhydes, en toutes proportions.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les cétones b4) sont choisies parmi la propanone, la butanone, la pentanone, l'hexanone, l'heptanone, l'octanone, la nonanone, la décanone, la undécanone, la dodécanone, la menthone, l'iso-menthone, les ionones, les méthylionones, les phényléthanones, les benzopyranones, le 1,8-cinéole, l'ascaridole, la flavonone, la calone, la galbascone, et autres, ainsi que leurs homologues substitués, et les mélanges de deux ou plusieurs de ces cétones, en toutes proportions.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les éthers b5) sont choisis parmi les dialkyléthers éventuellement substitués, les pyranes, les furanes, les benzopyranes, les benzofuranes, les naphtopyranes, les naphtofuranes, et autres, ainsi que leurs homologues substitués, et les mélanges de deux ou plusieurs de ces éthers, en toutes proportions.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre, en quantités minoritaires, d'autres agents (fragrances) choisis parmi acides gras, glycols, composés terpéniques, ainsi que un ou plusieurs additifs choisis parmi solvants, pigments, colorants, conservateurs, et biocides.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'agent masquant d'odeur comprend :

- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins un alcool b1), choisi parmi l'alcool benzylique, le phényléthanol, le propyléthanol et le butyléthanol, ainsi que leurs mélanges en toutes proportions,

- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins un ester b2), choisi parmi l'acétate de benzyle, l'acétate de phényléthyle, le 2-hydroxybenzoate de méthyle, le 2-hydroxybenzoate de benzyle, les butyrolactones, et les hexanolides comportant de 6 à 12 atomes de carbone, ainsi que leurs mélanges en toutes proportions,
- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins un aldéhyde b3), choisi parmi le 3-(4-éthylphényl)-2,2-diméthylpropanal, le 3-(2-éthylphényl)-2,2-diméthylpropanal, le 7-hydroxydécanal, le 7-hydroxy-3,7-diméthyl-octanal, le 2-méthoxybenzaldéhyde, le 4-méthoxybenzaldéhyde, ainsi que leurs mélanges en toutes proportions, et
- le complément à 100% comprenant au moins une cétone b4) et/ou au moins un éther b5) et/ou une ou plusieurs autres fragrances et/ou additifs choisis parmi solvants, pigments, colorants, conservateurs, et biocides.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle l'agent masquant d'odeur comprend :

- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins un ester b2), choisi parmi les esters cycliques de type alcanolide, tels que définis précédemment,
- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins une cétone b4), choisie parmi la menthone, l'iso-menthone, les ionones, les méthylionones, les phényléthanones, les benzopyranones, le 1,8-cinéole, l'ascaridole, la flavonone, la calone, la galbascone, et autres, ainsi que leurs homologues substitués, et les mélanges de deux ou plusieurs de ces cétones, en toutes proportions,
- au moins 1% en poids, et de préférence au moins 10% en poids, d'au moins un éther b5), choisi parmi les dialkyléthers éventuellement substitués (par exemples les bis-hydroxypropyléthers), les pyranes, les furanes, les benzopyranes, les benzofuranes, les naphthopyranes, les naphtofuranes, et autres, ainsi que leurs homologues substitués, et les mélanges de deux ou plusieurs de ces éthers, en toutes proportions, et
- le complément à 100% comprenant au moins un alcool b1) et/ou au moins un aldéhyde b3) et/ou une ou plusieurs autres fragrances et/ou additifs choisis parmi solvants, pigments, colorants, conservateurs, et biocides.

13. Utilisation d'au moins un agent masquant d'odeur b) défini dans l'une quelconque des revendications 4 à 12, pour atténuer, ou encore masquer l'odeur d'au moins un poly(sulfure de phénol), ou d'une composition comprenant au moins un poly(sulfure de phénol), notamment un poly(sulfure de phénol) de formule (1) selon la revendication 2.

5

14. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, en tant qu'agent antioxydant et/ou stabilisant thermique pour les matières plastiques ou pour les huiles, en tant que retardateur de flamme pour les matières plastiques ou bien encore pour les fibres synthétiques ou végétales, en tant qu'agent de protection du bois,
10 en tant qu'agent de dismutation et blanchiment des résines végétales, en tant qu'agent de contrôle de charge pour toner, et autres.

15. Produit manufacturé préparé avec au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

15

16. Produit selon la revendication 15, choisis parmi élastomères, pneus ou parties de pneus, les produits à base de résines thermoplastiques, les mélanges-maîtres, les produits à base de colophane, les produits à base de fibres végétales, les produits à base de polystyrène expansé, les composants de toners pour impression, les produits à base
20 de bois traité avec des poly(sulfures de phénol), et autres.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/051649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08K5/05 C08K5/06 C08K5/07 C08K5/09 C08K5/10
C09K3/00 C08L81/04

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)

C08K C09K C08L

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

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

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, 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 | US 2 621 172 A (TEETER FORD C) 9 December 1952 (1952-12-09) column 1, line 1 - column 4, line 30; claims 1-11; examples ----- | 1-16 |
| X | US 2011/213120 A1 (ASTROLOGES GARY W [US] ET AL) 1 September 2011 (2011-09-01) paragraph [0001] - paragraph [0066]; claims 1-28; examples ----- | 1-16 |
| Y | US 3 968 062 A (ECSEDY ROBERT N) 6 July 1976 (1976-07-06) column 1, line 7 - column 5, line 41; claims 1-6; examples ----- -/- | 1-16 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 August 2014

Date of mailing of the international search report

19/08/2014

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

Kiebooms, Rafaël

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/051649

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | US 2007/093613 A1 (STEVENSON DONALD R [US] ET AL) 26 April 2007 (2007-04-26) paragraph [0001] - paragraph [0026]; claims 1-18; examples ----- | 1-16 |
| Y | US 5 559 271 A (SHAW JAMES E [US] ET AL) 24 September 1996 (1996-09-24) column 1, line 5 - column 4, line 30; claims 1-19; examples ----- | 1-16 |
| Y | WO 98/50011 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 12 November 1998 (1998-11-12) page 1 - page 34; claims 1-10; examples ----- | 1-16 |
| Y | WO 2006/005874 A1 (ESSILOR INT [FR]; HABASSI CHEFIK [FR]; ROOS ALEXANDRA [FR]; LY LEANG []) 19 January 2006 (2006-01-19) page 1, line 6 - page 34, line 20; claims 1-29; examples ----- | 1-16 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/051649

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---|
| US 2621172 | A | 09-12-1952 | NONE |
| US 2011213120 | A1 | 01-09-2011 | US 2011213120 A1 01-09-2011 US 2013197187 A1 01-08-2013 |
| US 3968062 | A | 06-07-1976 | NONE |
| US 2007093613 | A1 | 26-04-2007 | NONE |
| US 5559271 | A | 24-09-1996 | NONE |
| WO 9850011 | A1 | 12-11-1998 | BR 9809787 A 27-06-2000 CN 1259042 A 05-07-2000 EP 0980238 A1 23-02-2000 JP 2001507371 A 05-06-2001 US 5874073 A 23-02-1999 WO 9850011 A1 12-11-1998 |
| WO 2006005874 | A1 | 19-01-2006 | AT 410456 T 15-10-2008 BR PI0512368 A 11-03-2008 CN 101006114 A 25-07-2007 EP 1771489 A1 11-04-2007 FR 2871806 A1 23-12-2005 JP 4982362 B2 25-07-2012 JP 2008503635 A 07-02-2008 KR 20070039055 A 11-04-2007 US 2008013042 A1 17-01-2008 WO 2006005874 A1 19-01-2006 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/051649

| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K5/05 C08K5/06 C08K5/07 C08K5/09 C08K5/10 C09K3/00 C08L81/04 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) C08K C09K C08L | | |
| 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, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, 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 | US 2 621 172 A (TEETER FORD C) 9 décembre 1952 (1952-12-09) colonne 1, ligne 1 - colonne 4, ligne 30; revendications 1-11; exemples ----- | 1-16 |
| X | US 2011/213120 A1 (ASTROLOGES GARY W [US] ET AL) 1 septembre 2011 (2011-09-01) alinéa [0001] - alinéa [0066]; revendications 1-28; exemples ----- | 1-16 |
| Y | US 3 968 062 A (ECSEDY ROBERT N) 6 juillet 1976 (1976-07-06) colonne 1, ligne 7 - colonne 5, ligne 41; revendications 1-6; exemples ----- | 1-16 |
| | -/-- | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div> | | |
| * Catégories spéciales de documents cités: | | |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center;">11 août 2014</div> | | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center;">19/08/2014</div> |
| 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 <div style="text-align: center;">Kiebooms, Rafaël</div> |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| Y | US 2007/093613 A1 (STEVENSON DONALD R [US] ET AL) 26 avril 2007 (2007-04-26) alinéa [0001] - alinéa [0026]; revendications 1-18; exemples ----- | 1-16 |
| Y | US 5 559 271 A (SHAW JAMES E [US] ET AL) 24 septembre 1996 (1996-09-24) colonne 1, ligne 5 - colonne 4, ligne 30; revendications 1-19; exemples ----- | 1-16 |
| Y | WO 98/50011 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 12 novembre 1998 (1998-11-12) page 1 - page 34; revendications 1-10; exemples ----- | 1-16 |
| Y | WO 2006/005874 A1 (ESSILOR INT [FR]; HABASSI CHEFIK [FR]; ROOS ALEXANDRA [FR]; LY LEANG []) 19 janvier 2006 (2006-01-19) page 1, ligne 6 - page 34, ligne 20; revendications 1-29; exemples ----- | 1-16 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/051649

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| US 2621172 | A | 09-12-1952 | AUCUN | |
| US 2011213120 | A1 | 01-09-2011 | US 2011213120 A1 | 01-09-2011 |
| | | | US 2013197187 A1 | 01-08-2013 |
| US 3968062 | A | 06-07-1976 | AUCUN | |
| US 2007093613 | A1 | 26-04-2007 | AUCUN | |
| US 5559271 | A | 24-09-1996 | AUCUN | |
| WO 9850011 | A1 | 12-11-1998 | BR 9809787 A | 27-06-2000 |
| | | | CN 1259042 A | 05-07-2000 |
| | | | EP 0980238 A1 | 23-02-2000 |
| | | | JP 2001507371 A | 05-06-2001 |
| | | | US 5874073 A | 23-02-1999 |
| | | | WO 9850011 A1 | 12-11-1998 |
| WO 2006005874 | A1 | 19-01-2006 | AT 410456 T | 15-10-2008 |
| | | | BR PI0512368 A | 11-03-2008 |
| | | | CN 101006114 A | 25-07-2007 |
| | | | EP 1771489 A1 | 11-04-2007 |
| | | | FR 2871806 A1 | 23-12-2005 |
| | | | JP 4982362 B2 | 25-07-2012 |
| | | | JP 2008503635 A | 07-02-2008 |
| | | | KR 20070039055 A | 11-04-2007 |
| | | | US 2008013042 A1 | 17-01-2008 |
| | | | WO 2006005874 A1 | 19-01-2006 |