

(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
3 février 2011 (03.02.2011)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/012815 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C07C 315/06 (2006.01) C07C 319/26 (2006.01)
C07C 317/04 (2006.01) C07C 321/14 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2010/051607

(22) Date de dépôt international :

29 juillet 2010 (29.07.2010)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0955398 31 juillet 2009 (31.07.2009) FR
61/234,680 18 août 2009 (18.08.2009) US

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

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : SCHMITT,
Paul-Guillaume [FR/FR]; 4 Impasse Mozart, F-64230
Lescar (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, 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, 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 : ORGANIC-SULPHIDE COMPOSITION WITH MASKED ODOUR

(54) Titre : COMPOSITION À BASE DE SULFURE ORGANIQUE À ODEUR MASQUÉE

(57) Abstract : The present invention relates to the masking of the odour of organic sulphides and more particularly that of alkyl sulphides or of dialkyl sulphides, especially dimethyl sulphide, and also of oxides thereof, and especially of dimethyl sulphoxide, by addition to said organic sulphides of at least one odour-masking agent comprising at least one monoester, at least one diester or triester, at least one alcohol, at least one ketone and, optionally, at least one terpene.

(57) Abrégé : La présente invention concerne le masquage d'odeur des sulfures organiques et plus particulièrement celui des sulfures d'alkyle ou de dialkyle, notamment du sulfure de diméthyle, ainsi que de leurs oxydes, et notamment du diméthylsulfoxyde, par addition auxdits sulfures organiques d'au moins un agent masquant d'odeur comprenant au moins un mono-ester, au moins un di- ou tri- ester, au moins un alcool, au moins une cétone et éventuellement au moins un terpène.



WO 2011/012815 A1

COMPOSITION À BASE DE SULFURE ORGANIQUE À ODEUR MASQUÉE

5 **[0001]** La présente invention concerne le domaine des sulfures organiques et plus particulièrement celui des sulfures d'alkyle ou de dialkyle, notamment du sulfure de diméthyle (ou diméthyldisulfure, ou encore DMDS), ainsi que celui de leurs oxydes, et notamment du diméthylsulfoxyde (ou DMSO).

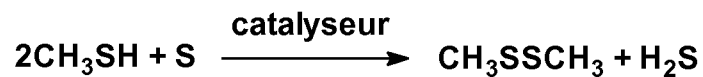
10 **[0002]** Il est bien connu que les sulfures organiques présentent en général une odeur forte, désagréable, voire agressive. En particulier, le DMDS présente une odeur forte et agressive due en partie à la présence d'impuretés fortement odorantes et en partie à l'odeur aillée et éthérée intrinsèque au DMDS. Il en est de même pour la plupart des sulfures organiques. De manière générale, les oxydes de ces sulfures organiques, en particulier le DMSO, présentent une odeur moins
15 agressive, mais toutefois, suivant les concentrations en impuretés, cette odeur peut être désagréable, et gênante pour l'utilisateur final.

20 **[0003]** Cette forte odeur entrave le développement accru de ces produits, par exemple dans le cas du DMDS, dans des applications telles que la sulfuration de catalyseurs ou en tant qu'additif de charge pour le vapocraquage. Pourtant, par rapport à d'autres produits utilisés dans ces applications tels que les *tertio*-alkylpolysulfures, le DMDS présente de nombreux avantages, notamment une teneur en soufre élevée (68 %) et des produits de dégradation non cokants (CH₄, H₂S). De plus, dans ces applications, le DMDS conduit à des performances généralement supérieures aux autres produits tels que les *tertio*-alkylpolysulfures.

25 **[0004]** Cependant, ces autres produits peuvent avoir des niveaux odorants inférieurs à celui du DMDS et peuvent de ce fait rendre leur utilisation privilégiée dans certains cas.

30 **[0005]** Il existe aujourd'hui de nombreux procédés de synthèse de sulfures organiques et de leurs oxydes. Les plus utilisés, et les plus rentables d'un point de vue industriel, présentent toutefois le désavantage de conduire à des sous-produits responsables des odeurs désagréables des produits finaux.

[0006] Par exemple, parmi les méthodes de synthèse du DMDS, une méthode particulièrement efficace et économique est l'oxydation du méthylmercaptopar le soufre selon la réaction :



5 **[0007]** Cette oxydation du méthylmercaptopar le soufre, catalysée par des agents basiques organiques ou inorganiques, homogènes ou hétérogènes, en discontinu ou en continu, s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène sulfuré ainsi que de polysulfures de diméthyle ($\text{CH}_3\text{S}_x\text{CH}_3$) de rang en soufre x supérieur à 2.

10 **[0008]** Pour fabriquer le DMDS selon ce procédé avec des rendements élevés et une production limitée en DMPS (polysulfures de diméthyle de rang supérieur à 2), le brevet EP 0 446 109 dont le contenu est incorporé ici par référence décrit un procédé de préparation comprenant deux zones de réaction interrompues par une zone de dégazage intermédiaire et suivies d'une zone de distillation. Bien que
15 performant en termes de rendement et de sélectivité en DMDS, il s'avère que ce procédé conduit à laisser dans le produit fini une quantité non négligeable de méthylmercaptopar (MM, environ 4000 ppm) ainsi qu'une très faible quantité de sulfure de diméthyle (DMS, environ 300 ppm) provenant du méthylmercaptopar utilisé ou produit lors de la synthèse du DMDS.

20 **[0009]** La résultante de ces impuretés volatiles est qu'elles conduisent à rendre très désagréable et agressive l'odeur du DMDS et cette forte odeur est considérée comme une gêne importante lors de la manipulation de ce produit par les utilisateurs.

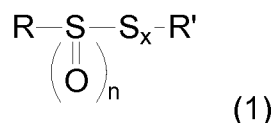
[0010] Pour masquer l'odeur de polysulfures organiques, le brevet US 5 559 271
25 préconise de leur ajouter une certaine quantité de produit masquant tel que, notamment, la vanilline ou l'éthylvanilline. Bien que sa formule générale inclue le DMDS, ce brevet vise plus particulièrement le traitement des polysulfures lourds comme, par exemple, le pentasulfure de di-*tert*-nonyle. L'application de cette méthode au DMDS ne permet pas de masquer efficacement son odeur
30 désagréable.

[0011] Le brevet EP 0 976 726 décrit que, dans le cas spécifique du DMDS présentant des teneurs réduites en impuretés volatiles fortement odorantes telles

que le méthylmercaptan et le sulfure de diméthyle, les agents masquant d'odeur les plus efficaces sont choisis parmi les esters de formule générale $R^1CO_2R^2$ dans laquelle R^1 représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et R^2 représente
 5 un radical hydrocarboné contenant de 2 à 8 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement insaturé.

[0012] Les solutions connues aujourd'hui pour masquer les odeurs des sulfures organiques et leurs oxydes ne sont cependant pas entièrement satisfaisantes, et il est constamment recherché des masquants d'odeur pour ces produits qui soient
 10 plus efficaces, et en particulier dont l'odeur ressentie par l'utilisateur final soit la plus agréable possible.

[0013] Ainsi l'invention a, entre autres, pour objet une composition comprenant :
 a) au moins un sulfure organique, éventuellement sous forme oxyde, de formule générale (1) :



dans laquelle R est choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et un radical alcényle, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 4 atomes de carbone ; n est égal à 0, 1 ou 2 ; x est un nombre entier choisi parmi 0, 1, 2, 3 ou 4, de préférence x représente 1, 2, 3 ou 4 ; R' est choisi parmi
 20 un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et un radical alcénylène, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 4 atomes de carbone ou, seulement lorsque $n = x = 0$, un atome d'hydrogène ; et

b) au moins un agent masquant d'odeur comprenant au moins un mono-ester, au moins un di- et/ou tri-ester, au moins un alcool, au moins une cétone et
 25 éventuellement au moins un terpène.

[0014] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent masquant d'odeur comprend :

b1) 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 une cétone de formule R^a-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) liaison(s), et R^b représente une chaîne hydrocarbonée cyclique ou bien une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée
5 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

b5) éventuellement jusqu'à 20% d'au moins un terpène.

10 **[0015]** Dans la description de la présente invention, les pourcentages sont indiqués en poids, sauf mention spécifique contraire. Les pourcentages de b1, b2, b3, b4 et b5 sont des pourcentages en poids exprimés par rapport au poids total de l'agent masquant d'odeur b). Sauf mention contraire, « ppm » signifie partie par million en poids.

15 **[0016]** Selon un mode de réalisation, le composant a) utilisé dans la composition selon la présente invention est un sulfure organique, éventuellement sous forme d'oxyde, obtenu selon tout procédé connu en soi, ou encore disponible dans le commerce, et de préférence à teneur réduite en impuretés volatiles. De telles impuretés sont par exemple le méthylmercaptan (MM) et le sulfure de diméthyle
20 (DMS) dans le cas du DMDS ; en ce qui concerne le DMSO, les impuretés les plus souvent rencontrées sont par exemple le DMS, le DMDS et/ou le BMTM (bis(méthylthio)méthane, également connu sous le nom de 2,4-dithiapentane).

[0017] Toute méthode connue de l'homme du métier destinée à éliminer, ou tout au moins réduire, les impuretés volatiles précitées peut convenir, parmi lesquelles
25 on peut citer, de manière non limitative la distillation, l'évaporation sous courant de gaz inerte tel que azote, air, et autres.

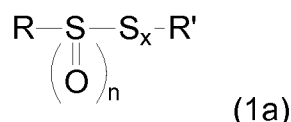
[0018] En particulier, les quantités de MM et de DMS présentes dans le DMDS peuvent avantageusement être fortement diminuées par distillation. Cette méthode présente l'avantage d'éliminer conjointement le MM et le DMS alors que
30 les méthodes habituelles de réduction d'odeur sont généralement basées sur l'élimination des mercaptans résiduels par réaction spécifique de la fonction mercaptan avec un agent d'élimination tel qu'une base ou un oxyde d'alcène en

présence d'une base. Ces méthodes seraient sans effet sur le DMS présent dans le DMDS.

[0019] Selon un mode de réalisation préféré, les teneurs résiduelles en MM et DMS, après étêtage du DMDS, ne dépassent pas 100 ppm et 50 ppm, respectivement, en poids par rapport au DMDS. La teneur résiduelle en méthylmercaptan (MeSH) dans le DMDS ne devrait pas dépasser les 500 ppm en poids.

[0020] Dans le cas du DMSO, les teneurs en impuretés, telles DMS, DMDS et/ou BMTM, doivent avantageusement être inférieures 100 ppm, de préférence inférieures à 50 ppm, de préférence encore inférieures à 10 ppm, pour chacune des impuretés prises séparément.

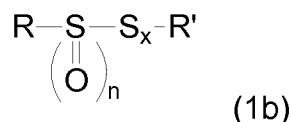
[0021] Dans un mode de réalisation, le composant a) de la composition selon la présente invention répond à la formule (1a) :



dans laquelle R et R', identiques ou différents, sont choisis parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et un radical alcényle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone ; n est égal à 0 ; et x est un nombre entier choisi parmi 1, 2, 3 ou 4, de préférence 2, 3 ou 4.

[0022] De préférence le composant a) de formule (1a) est le DMDS.

[0023] Dans un autre mode de réalisation, le composant a) de la composition selon la présente invention répond à la formule (1b) :



dans laquelle R et R', identiques ou différents, sont choisis parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et un radical alcényle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone ; n est égal à 0, 1 ou 2 ; et x est égal à 0.

[0024] De préférence le composant a) de formule (1b) est le DMSO.

[0025] Selon l'invention, le masquage de l'odeur du sulfure organique ou des sulfures organiques, et/ou de leur(s) forme(s) oxyde(s), répondant à la formule (1)

précédemment décrite, est obtenu, par ajout auxdits sulfures ou oxydes, une composition définie sous b) précédemment.

[0026] La présente invention présente l'avantage de masquer l'odeur désagréable d'au moins un sulfure organique et/ou de son(ses) oxyde(s), sans en
5 modifier chimiquement la nature. Ainsi, la présente invention propose une composition comprenant a) une quantité majoritaire d'au moins un sulfure organique de formule (1) définie précédemment, à laquelle est ajoutée une quantité minoritaire d'une composition b) masquant l'odeur désagréable du composant a).

[0027] La composition à odeur masquée selon la présente invention peut être
10 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
15 généralement, toute méthode connue de mélange et/ou de chauffage peut être utilisée.

[0028] La préparation de la composition selon l'invention peut par exemple être effectuée sous pression atmosphérique, à une température comprise entre 0°C et 100°C, de préférence comprise entre la température ambiante et environ 80°C. La
20 préparation peut également être effectuée sous pression ou sous dépression, à des températures comprises dans les gammes indiquées ci-dessus.

[0029] 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
25 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.

[0030] Le procédé de préparation mentionné ci-dessus peut être réalisé par lots (procédé « batch ») ou encore en continu.

[0031] La composition b) est mélangée, selon toute méthode connue de l'homme du métier, au composant a) en une quantité allant de quelques ppm, par exemple 10 ppm, à 2%, de préférence de 10 ppm à 1% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité d'agent masquant (composition b)) peut varier dans
5 de grandes proportions dans la plage indiquée ci-dessus, 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.

[0032] Des quantités d'agent masquant inférieures à quelques ppm peuvent être
10 trop faibles pour obtenir l'effet souhaité. Des quantités d'agent masquant supérieures à 2% peuvent avoir des effets néfastes selon les applications visées pour les sulfures et/ou oxydes organiques.

[0033] Dans le cas du DMDS par exemple, un des principaux avantages de ce sulfure organique est la teneur en élevée soufre (68%). Une teneur trop
15 importante d'agent masquant dans la composition conduirait à baisser ce titre en soufre et diminuerait l'intérêt de ce produit dans ses principales applications.

[0034] De préférence, et à titre d'exemple non limitatif, la teneur en agent(s) masquant d'odeur b) est comprise entre 0,001% et 0,5% en poids par rapport au poids total de la composition, et plus particulièrement comprise entre environ 0,1%
20 et 0,5% en poids, avantageusement égale à environ 0,3%, notamment lorsque le sulfure organique dont on souhaite masquer l'odeur est le DMDS.

[0035] Également à titre d'exemple non limitatif, dans le cas du DMSO, la teneur maximale en agent(s) masquant d'odeur est avantageusement comprise entre 0,001% et 0,2% en poids par rapport au poids total de la composition, de
25 préférence comprise entre 100 ppm et 1000 ppm, par exemple environ 500 ppm en poids.

[0036] 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
30 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).

[0037] Comme exemples illustratifs, mais non limitatifs, de mono-esters mentionnés sous b1), on peut citer les esters d'acides en C₂-C₂₀ saturés ou insaturés, tels que les acétates, 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.

[0038] Sont plus particulièrement préférés l'acétate d'*iso*-amyle, l'acétate d'hexyle, le butyrate de 2-méthylbutyle, le butyrate d'*iso*-amyle, l'acétate de benzyle, l'acétate de phényléthyle et les mélanges de ces composés.

[0039] La composition d'agent masquant d'odeur b) comprend également au moins un di- et/ou tri-ester b2), en une quantité comprise entre 10% et 70% en poids, de préférence entre 15% et 65% en poids, de préférence encore entre 20% et 60% en poids, tel que, de manière non limitative, au moins un di- et/ou tri-ester 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.

[0040] 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), avantageusement au moins un mono-alcool 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 comportant éventuellement une structure cyclique à 5 ou 6 chaînons, saturée, ou totalement ou partiellement insaturée.

[0041] Les alcools précédemment définis sont de préférence des monoalcools, la fonction hydroxyle étant de préférence portée par un atome de carbone sp². 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.

[0042] Les alcools 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 phényléthylique, l'alcool benzylique, le citronellol,

le dihydromyrcénol, le dihydrotérpinéol, 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.

[0043] La cétone ou les cétones indiquées sous b4) précédemment sont choisies, à titre d'exemples non limitatifs, et de préférence, parmi les damascones, les damascénones, les ionones, les irisones, les méthylionones, la frambinone (n° CAS 5471-51-2), et autres, ainsi que les mélanges de celles-ci. La quantité de cétone(s) est avantageusement comprise entre 0,5% et 20%, de préférence entre 1% et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0044] 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.

[0045] Comme exemples de terpènes, indiqués sous b5), qui peuvent être utilisés, on peut citer, de manière non limitative, 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.

[0046] En outre, l'agent masquant d'odeur 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, et en particulier un ou plusieurs composés porteurs de fonction(s) aldéhyde et/ou cétone cyclique, parmi lesquels on peut citer, de manière non limitative, le géraniol, le néral, le citronellal, la menthone, l'iso-menthone, le 1,8-cinéole, l'ascaridole, la flavonone, et leurs mélanges.

[0047] La composition b) destinée à masquer l'odeur des sulfures organiques, 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.

[0048] 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
5 mélanges.

[0049] Il doit être compris que un mono-, di- ou tri-ester présent dans la composition b) d'agent masquant d'odeur, en tant que composant b1) et ou b2) peut également avoir les fonctions des solvants définis ci-dessus.

[0050] Une composition typique d'agent masquant d'odeur adaptée pour les
10 sulfures organiques et leurs formes oxydes, selon la présente invention comprend en poids :

- de 5% à 30% en poids d'au moins un mono-ester b1), choisi parmi l'acétate d'iso-amyle, le méthyl-2-butyrate d'éthyle, le butyrate d'iso-amyle, l'acétate de phényléthyle, le caproate d'éthyle, l'acétate de benzyle, l'acétate d'hexyle et leurs
15 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
20 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
25 mélange de, terpènes référencés plus haut sous b5).

[0051] Cette composition, notée C_i dans la suite du présent exposé, est tout particulièrement adaptée pour le masquage de l'odeur, pour l'amélioration de l'odeur, du DMDS. Cette même composition C_i peut également être
30 avantageusement utilisée pour masquer, améliorer, l'odeur du DMSO.

[0052] Un exemple représentatif, mais non-limitatif, d'une telle composition C_i est reproduite ci-dessous, dans laquelle chacun des composants comprend un, plusieurs, voire tous les composés listés :

Composant b1) 16,00%

5 comprenant acétate de benzyle, acetate d'hexyle, acétate d'iso-amyle, acétate de phényléthyle, caproate d'ethyle, méthyl-2-butyrate d'ethyle

Composant b2)

comprenant malonate de diéthyle, phtalate de diéthyle 50,00%

Composant b3)

10 comprenant alcool phényléthylrique, citronellol, géraniol, linalol, *cis*-3-hexénol 20,60%

Composant b4)

comprenant 1-(4-hydroxyphenyl) butane-3-one, *alpha*-irisone 4,50%

Composant b5)

15 terpènes d'orange 7,00%

Autres

comprenant citral, éthylmaltol, éthylméthyl phénylglycidate 1,90%

[0053] Ces compositions sont données à titre d'exemples et n'ont rien de restrictif quant à la diversité potentielle de compositions que permet la présente invention
20 définie à l'aide des revendications annexées.

[0054] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 : Composition à base de DMDS à odeur masquée

[0055] Afin de caractériser une composition parfumante permettant de masquer,
25 d'améliorer, l'odeur du DMDS, une procédure de test olfactif a été mise au point. Cette procédure permet de classer différentes formulations de manière hédonique.

Conditions opératoires :

[0056] 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.

[0057] 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.

[0058] 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 DMDS de référence de cette étude, puis une des compositions à tester.

[0059] 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 :

[0060] Le DMDS, sans agent masquant d'odeur, est un DMDS industriel produit par Arkema, présente une pureté supérieure à 99,7% et contient moins de 100 ppm de méthylmercaptopan et moins de 50 ppm de sulfure de diméthyle.

[0061] À ce DMDS sont ajoutés 3000 ppm d'une composition parfumante ayant la composition suivante : 25% acétate d'*iso*-amyle, 50% *ortho*-phtalate de diéthyle, 15% butyrate de 2-méthylbutyle, 10% acétate de benzyle comme décrit dans le brevet EP 0 976 726. Cet échantillon est l'échantillon de référence pour le test olfactif et est nommé : A₁.

[0062] Au même DMDS industriel produit par Arkema, sans agent masquant d'odeur sont ajoutés 3000 ppm de la composition parfumante C_i selon l'invention et précédemment définie. Cet échantillon est nommé : A₂.

Résultats :

[0063] Les résultats du test olfactif sont reproduits dans le tableau 1 suivant :

-- Tableau 1 --

Échantillon à tester	Moyenne	Écart-type	Groupe
A ₁	5	0	A
A ₂	2,83	0,96	B

5 **[0064]** Le traitement statistique de ces résultats permet de calculer l'écart-type et de classer les échantillons en deux groupes en étudiant la PPDS (plus petite différence significative) donnée dans ce test à 0,87.

[0065] Le test PPDS est un test statistique de comparaison de moyennes et permet de déterminer si les moyennes de 2 échantillons sont significativement
10 différentes ou non, d'un point de vue statistique.

[0066] Dans les exemples de la présente invention, le paramétrage statistique utilisé est fixé à 95%. Si les moyennes ne sont pas significativement différentes, les 2 échantillons sont classés dans un même groupe. Si les moyennes sont significativement différentes, les 2 échantillons constituent 2 groupes séparés (A
15 et B dans les exemples illustratifs de l'invention).

[0067] 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. Ces différents traitements sont réalisés à l'aide du logiciel FIZZ version 2.01
20 (Biosystèmes, Couternon, France).

[0068] Il y a donc une différence statistique très significative indiquant une perception de l'odeur nettement plus agréable de l'échantillon A₂ que de l'échantillon A₁.

25 **Exemple 2 : Composition à base de DMSO à odeur masquée**

[0069] Un test olfactif similaire à celui décrit dans l'exemple 1 est réalisé en prenant pour base du DMSO au lieu de DMDS.

Préparation des échantillons de test :

[0070] Le DMSO de référence est un DMSO industriel de pureté égale à 99.97% produit par Arkema, puis additivé de 50 ppm de sulfure de diméthyle (DMS). Cet échantillon est nommé B₁.

5 **[0071]** Le même lot de DMSO additivé de 50 ppm de sulfure de diméthyle est additionné de 700 ppm de la composition parfumante C_i selon l'invention. Cet échantillon est nommé B₂.

[0072] Les résultats du test olfactif sont reproduits dans le tableau 2 suivant :

-- Tableau 2 --

Échantillon à tester	Moyenne	Écart-type	Groupe
B ₁	5,93	1.33	A
B ₂	2,75	1.52	B

10

[0073] Comme pour l'exemple 1, le traitement statistique de ces résultats permet de calculer l'écart-type et de classer les échantillons en deux groupes en étudiant la PPDS (plus petite différence significative) donnée dans ce test à 1,01.

15 **[0074]** Il y a donc une différence statistique très significative indiquant une perception de l'odeur nettement plus agréable de l'échantillon B₂ que de l'échantillon B₁.

Exemple 3 : Composition à base de DMSO à odeur masquée

20 **[0075]** Le même DMSO industriel que celui de l'exemple 2, de pureté 99.97% produit par Arkema, est testé sans ajout des 50 ppm de DMS, suivant le test olfactif décrit à l'exemple 2. Cet échantillon est nommé C₁.

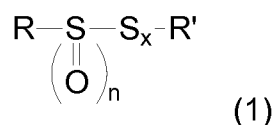
[0076] À ce même DMSO industriel est additionné 150 ppm de la composition parfumante C_i selon l'invention. Cet échantillon est nommé C₂.

25 **[0077]** Les résultats du test olfactif sur C₁ et C₂ indiquent que l'échantillon C₂ est jugé statistiquement nettement plus agréable que l'échantillon C₁.

REVENDICATIONS

5 1. Composition comprenant :

a) au moins un sulfure organique, éventuellement sous forme oxyde, de formule générale (1) :



dans laquelle R est choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de
10 1 à 4 atomes de carbone, et un radical alcényle, linéaire ou ramifié, contenant de
2 à 4 atomes de carbone ; n est égal à 0, 1 ou 2 ; x est un nombre entier choisi
parmi 0, 1, 2, 3 ou 4, de préférence x représente 1, 2, 3 ou 4 ; R' est choisi parmi
un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et un
radical alcénylène, linéaire ou ramifié, contenant de 2 à 4 atomes de carbone ou,
15 seulement lorsque n = x = 0, un atome d'hydrogène ; et

b) au moins un agent masquant d'odeur comprenant au moins un mono-
ester, au moins un di- et/ou tri-ester, au moins un alcool, au moins une cétone et
éventuellement au moins un terpène.

20 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le composant a) est
choisi parmi le disulfure de diméthyle et le diméthylsulfoxyde.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'agent masquant
d'odeur comprend :

25 b1) 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 une cétone de formule R^a-CO-R^b, dans
laquelle R^a représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 1 à 6 atomes de
30 carbone, linéaire ou ramifié, éventuellement comprenant une ou plusieurs
insaturation(s) sous forme de double(s) liaison(s), et R^b représente 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
5 éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxyle ; et

b5) éventuellement jusqu'à 20% d'au moins un terpène.

4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle l'agent masquant d'odeur b) comprend de 1% à 40%, de préférence de 2% à 35%, de préférence
10 encore de 5% à 30% en poids, par rapport au poids total de la composition, d'au moins un mono-ester b1), choisi parmi les esters d'acides en C₂-C₂₀ saturés ou insaturés, tels que les acétates, propionates, butyrates, méthylbutyrates, pentanoates, hexanoates, heptanoates, caproates, oléates, linoléates, linolénates, d'éthyle, de propyle, de butyle, de pentyle, de 2-méthylbutyle, d'iso-amyle,
15 d'hexyle, de benzyle, de phényléthyle, de menthyle, de carvyle, et autres, ainsi que leurs mélanges.

5. Composition selon la revendication 3, dans laquelle l'agent masquant d'odeur b) comprend au moins un di- et/ou tri-ester b2), en une quantité comprise
20 entre 10% et 70%, de préférence entre 15% et 65%, de préférence encore entre 20% et 60% en poids, choisi(s) parmi les *ortho*-phtalates, (de préférence l'*ortho*-phtalate de diéthyle), les citrates (de préférence le citrate de triéthyle) et les malonates (de préférence le malonate de diéthyle).

25 6. Composition selon la revendication 3, dans laquelle l'agent masquant d'odeur b) comprend de 1% à 30%, de préférence de 5% à 25% en poids par rapport au poids total de la composition b), d'au moins un alcool b3), avantageusement au moins un mono-alcool comprenant de 1 à 30 atomes des carbone, de préférence de 6 à 20 atomes de carbone, de préférence encore de 8
30 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 comportant éventuellement une structure cyclique à 5 ou 6 chaînons, saturée, ou totalement ou partiellement insaturée.

7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle l'alcool est choisi
5 parmi le menthol, le *néo*-menthol, l'alcool phényléthylique, l'alcool benzylique, le citronellol, le dihydromyrcénol, le dihydrotérpinéol, 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.

10 8. Composition selon la revendication 3, dans laquelle l'agent masquant d'odeur b) comprend entre 0,5% et 20%, de préférence entre 1% et 10% en poids par rapport au poids total de la composition b), d'au moins une cétone b4) choisie(s) parmi les damascones, les damascénones, les ionones, les irisones, les méthylionones, et la frambinone, et autres, ainsi que les mélanges de celles-ci.

15 9. Composition selon la revendication 3, dans laquelle l'agent masquant d'odeur b) comprend éventuellement jusqu'à 20%, de préférence de 1% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins un terpène b5), choisi(s) parmi les terpinènes, le myrcène, le limonène, le terpinolène, les pinènes,
20 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.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
25 dans laquelle l'agent masquant d'odeur comprend en poids :

- de 5% à 30% en poids d'au moins un mono-ester b1), choisi parmi l'acétate d'*iso*-amyle, le méthyl-2-butyrate d'éthyle, le butyrate d'*iso*-amyle, l'acétate de phényléthyle, le caproate d'éthyle, l'acétate de benzyle, l'acétate d'hexyle et leurs mélanges ;

30 - de 20% à 60% en poids d'au moins un di- et/ou tri-ester b2) choisi(s) parmi les *ortho*-phtalates (de préférence l'*ortho*-phtalate de diéthyle), les citrates (de préférence le citrate de triéthyle) et les malonates (de préférence 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, b3) ;

5 - de 1% à 10% d'au moins une cétone, de préférence au moins deux cétones, de préférence encore au moins trois cétones b4) ; et

- de 1% à 10% d'au moins un, de préférence au moins deux, de préférence un mélange de terpènes b5).

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
10 dans laquelle l'agent masquant b) est présent en une quantité allant de 10 ppm, à 2%, de préférence de 10 ppm à 1% en poids par rapport au poids total de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
15 dans laquelle le sulfure organique a) est le disulfure de diméthyle et la quantité d'agent masquant d'odeur b) est comprise entre 0,001% et 0,5% en poids par rapport au poids total de la composition, et plus particulièrement comprise entre environ 0,1% et 0,5% en poids, avantageusement égale à environ 0,3%.

20 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le sulfure organique a) est le diméthylsulfoxyde et la quantité d'agent masquant d'odeur b) est comprise entre 0,001% et 0,2% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence comprise entre 100 ppm et 1000 ppm, par exemple environ 500 ppm en poids.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/051607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C315/06 C07C317/04 C07C319/26 C07C321/14
 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)

C07C

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, BEILSTEIN Data, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 976 726 A1 (ATOCHEM ELF) 2 February 2000 (2000-02-02) cited in the application claims 1,4,6	1-13
A	US 5 559 271 A (J.E. SHAW, ET AL.) 24 September 1996 (1996-09-24) cited in the application claim 1	1-13
A	EP 0 933 358 A1 (ATOCHEM ELF) 4 August 1999 (1999-08-04) claims 1-2; example 4	1-13

☐ 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 document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 November 2010

Date of mailing of the international search report

02/12/2010

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

English, Russell

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/051607

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0976726	A1	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 A1	31-01-2000	
			CN 1243825 A	09-02-2000	
			CO 5231229 A1	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 A1	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 A1	14-02-2000	
			PT 976726 E	31-10-2003	
			RO 120406 B1	30-01-2006	
			RU 2219168 C2	20-12-2003	
			SG 93838 A1	21-01-2003	
			SK 101899 A3	14-02-2000	
			TR 9901835 A2	21-02-2000	
			TW 224092 B	21-11-2004	
			UA 64738 C2	15-02-2001	
			US 2001005766 A1	28-06-2001	
			ZA 9904890 A	02-02-2000	
US 5559271	A	24-09-1996	NONE		
EP 0933358	A1	04-08-1999	AT 203516 T	15-08-2001	
			AU 741067 B2	22-11-2001	
			AU 1471299 A	26-08-1999	
			BR 9917126 A	18-06-2002	
			CA 2259023 A1	03-08-1999	
			CN 1228418 A	15-09-1999	
			CZ 9900343 A3	11-08-1999	
			DE 69900186 D1	30-08-2001	
			DE 69900186 T2	28-03-2002	
			ES 2161086 T3	16-11-2001	
			FR 2774376 A1	06-08-1999	
EP 0933358	A1		GR 3036683 T3	31-12-2001	
			HU 9900221 A2	28-10-1999	
			ID 22082 A	02-09-1999	
			JP 4361981 B2	11-11-2009	
			JP 11279142 A	12-10-1999	
			PL 331163 A1	16-08-1999	
			PT 933358 E	30-11-2001	
			SG 81258 A1	19-06-2001	
			US 6114586 A	05-09-2000	
			ZA 9900679 A	28-07-1999	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051607

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C07C315/06 C07C317/04 C07C319/26 C07C321/14
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)
C07C

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, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 976 726 A1 (ATOCHEM ELF) 2 février 2000 (2000-02-02) cité dans la demande revendications 1,4,6	1-13
A	US 5 559 271 A (J.E. SHAW, ET AL.) 24 septembre 1996 (1996-09-24) cité dans la demande revendication 1	1-13
A	EP 0 933 358 A1 (ATOCHEM ELF) 4 août 1999 (1999-08-04) revendications 1-2; exemple 4	1-13

☐ 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
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 novembre 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/12/2010

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

English, Russell

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051607

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication		
EP 0976726	A1	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 A1	31-01-2000		
			CN	1243825 A	09-02-2000		
			CO	5231229 A1	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 A1	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 A1	14-02-2000		
			PT	976726 E	31-10-2003		
			RO	120406 B1	30-01-2006		
			RU	2219168 C2	20-12-2003		
			SG	93838 A1	21-01-2003		
			SK	101899 A3	14-02-2000		
			TR	9901835 A2	21-02-2000		
			TW	224092 B	21-11-2004		
			UA	64738 C2	15-02-2001		
			US	2001005766 A1	28-06-2001		
			ZA	9904890 A	02-02-2000		
US 5559271	A	24-09-1996	AUCUN				
EP 0933358	A1	04-08-1999	AT	203516 T	15-08-2001		
			AU	741067 B2	22-11-2001		
			AU	1471299 A	26-08-1999		
			BR	9917126 A	18-06-2002		
			CA	2259023 A1	03-08-1999		
			CN	1228418 A	15-09-1999		
			CZ	9900343 A3	11-08-1999		
			DE	69900186 D1	30-08-2001		
			DE	69900186 T2	28-03-2002		
			ES	2161086 T3	16-11-2001		
			FR	2774376 A1	06-08-1999		
			EP 0933358	A1		GR	3036683 T3
HU	9900221 A2	28-10-1999					
ID	22082 A	02-09-1999					
JP	4361981 B2	11-11-2009					
JP	11279142 A	12-10-1999					
PL	331163 A1	16-08-1999					
PT	933358 E	30-11-2001					
SG	81258 A1	19-06-2001					
US	6114586 A	05-09-2000					
ZA	9900679 A	28-07-1999					