

Annales

Examen de qualification en vue de
l'inscription sur la liste des personnes
qualifiées en matière de
propriété industrielle

Mention brevets d'invention

Session 2019

Secteur chimie/pharmacie

Epreuves écrites

Sujets épreuves écrites

Exemple de sujet épreuve orale avec
éléments de réponse

Document en cours de finalisation

Mise à jour le 25 mars 2020

AVERTISSEMENT

L'Institut national de la propriété industrielle publie pour chaque session d'examen des annales destinées à donner aux candidats une base pour leur préparation à cet examen.

Ces annales regroupent les textes des épreuves écrites de l'examen. Un exemple de réponse fourni par un candidat est présenté. Les réponses n'ont été ni améliorées, ni corrigées. Sans être nécessairement parfaites à tous points de vue, elles constituent un échantillon de copies ayant obtenu une note sensiblement supérieure à la moyenne. Elles sont complétées par le rapport des examinateurs.

Un exemple de sujet avec les éléments de réponse pour l'épreuve orale est également proposé.

Ces annales sont publiées par secteur technique.

Cet examen est mis en place conformément à l'arrêté du 23 septembre 2004 modifié portant application des dispositions des articles R. 421-1, R. 421-2 et R. 421-5 à R. 421-8 du code de la propriété intellectuelle.



Cette publication est mise à jour suivant l'avancée de la session considérée.

Sommaire

	Pages
1^{ERE} EPREUVE ECRITE	
• Instructions aux candidats	4
• Sujet	6
• Réponse d'un candidat	à venir
• Rapport des examinateurs.....	à venir
2^{EME} EPREUVE ECRITE	
• Instructions aux candidats	24
• Sujet	25
• Réponse d'un candidat	à venir
• Rapport des examinateurs.....	à venir
EPREUVE ORALE	
• Instructions aux candidats	49
• Exemple de sujet.....	50
• Eléments de réponse	74

Instructions aux candidats

PREMIERE EPREUVE ECRITE

Dans cette épreuve, le candidat doit supposer qu'il a reçu de son client le courrier annexé au sujet, qui comporte la description d'une invention pour laquelle son client souhaite obtenir un brevet français, ainsi que des renseignements et/ou documents relatifs à l'état de la technique le plus pertinent dont son client a connaissance.

Le candidat doit accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder ses réponses sur ces faits. Il décide sous sa propre responsabilité s'il fait usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Le candidat doit admettre que l'état de la technique, dans le domaine spécifique de l'invention que lui soumet son client, est effectivement celui qui est indiqué dans l'épreuve et/ou ses documents annexes, et que cet état de la technique, le cas échéant complété des connaissances générales nécessaires sur lesquelles il pourrait s'appuyer de façon implicite, est exhaustif.

Il est demandé au candidat de rédiger sauf instruction contraire, en les présentant dans cet ordre : (1) la partie introductive de la description de la demande de brevet souhaitée par le client, et (2) un jeu de revendications comprenant au moins une revendication indépendante et quelques revendications dépendantes.

Il est entendu par partie introductive :

- l'indication du domaine technique auquel se rapporte l'invention ;
- l'indication de l'état de la technique antérieure, connu du demandeur, pouvant être considérée comme utile pour l'intelligence de l'invention et pour l'établissement du rapport de recherche ; les documents servant à refléter l'état de la technique antérieure sont, autant que possible, cités ;
- un exposé de l'invention, telle que caractérisée dans les revendications, permettant la compréhension du problème technique ainsi que la solution qui lui est apportée ; sont indiqués, le cas échéant, les avantages de l'invention par rapport à l'état de la technique antérieure.

La ou les revendication(s) indépendante(s) sera(ont) rédigée(s) de façon à donner au client la protection la plus étendue possible, tout en respectant les critères de brevetabilité et les exigences formelles applicables.

Les revendications dépendantes, seront rédigées de façon à définir une position de repli utile pour le cas où un art antérieur affectant la généralité de chaque revendication indépendante serait découvert après le dépôt de la demande brevet.

L'exercice de rédaction demandé se limite à une seule demande de brevet français, qui devra satisfaire aux exigences d'unité d'invention. Au cas où, dans la pratique, il demanderait la protection d'autres inventions en déposant une ou plusieurs autres demandes distinctes, le candidat devra indiquer succinctement, dans une troisième partie, l'objet de la principale revendication indépendante de chaque autre demande distincte, la rédaction détaillée de telles revendications indépendantes n'étant cependant pas requise.

Enfin le candidat peut, sauf instruction contraire du sujet, indiquer dans une note séparée les raisons du choix de sa solution, et par exemple expliquer pourquoi il a choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément particulier de l'état de la technique comme point de départ, toute note de ce genre devant cependant rester brève.

SUJET DE LA PREMIERE EPREUVE ECRITE

Vous trouverez, ci-joint, une note technique expliquant l'avancement de travaux réalisés par votre cliente, Mme Lalumière, spécialisée dans le domaine des articles de nettoyage industriels.

Après avoir pris connaissance de l'ensemble des documents, vous procéderez à la rédaction de la partie introductive et d'un jeu de revendications d'une demande de brevet français protégeant au mieux les intérêts de votre cliente tout en respectant les critères de brevetabilité et les exigences formelles applicables.

Dans une note à votre cliente, vous pourrez lui indiquer les raisons du choix de la solution retenue. Vous lui ferez également part de tous vos conseils et suggestions et le cas échéant, répondrez succinctement aux questions posées dans la note technique.

Si vous estimez que plus d'une demande de brevet est nécessaire pour protéger au mieux les intérêts de votre cliente, vous indiquerez brièvement, dans une troisième partie, l'objet de la principale revendication indépendante de chaque autre demande distincte, la rédaction détaillée de telles revendications indépendantes n'étant cependant pas requise.

Annexes :

- Annexe 1 : Note technique
- Annexe 2 : Présentation commerciale
- Annexe 3 : EP1122222B1
- Annexe 4 : Page « consoGlobe » - Juillet 2018

ANNEXE 1 – NOTE TECHNIQUE

5

Mme Lalumière, qui est votre cliente depuis quelques années dans le domaine des articles de nettoyage industriel, vous a exposé, lors d'une réunion le 18 juin 2019, ses projets de création d'une société basée sur un concept écologique de recyclage de marc de café.

- 10 Elle vous a laissé la présentation ci-jointe (Annexe 2) qu'elle souhaite utiliser lors du salon ECOPROP qui se tiendra le 10 juillet 2019.

Elle vous présente également les différents essais qu'elle a conduits avec l'aide d'un stagiaire en formulation. Ces premiers essais ont permis de mettre au point les compositions qu'elle présentera lors de ce salon.

- 15 Le stagiaire a terminé son stage fin mai et a fait sa soutenance à huis clos début juin. Dans son rapport de stage, seules les compositions C1 et C4 étaient décrites.

Mme Lalumière vous indique que, dans ce rapport de stage, les solutions qui existaient auparavant sont bien décrites. Les documents les plus pertinents que le stagiaire a trouvés sont annexés à cette note (Annexe 3 : EP1122222 et Annexe 4 : ConsoGlobe).

- 20 Juste avant sa soutenance, le stagiaire a vu sur internet un tutoriel expliquant comment faire un détergent pour pièces d'eau (cuisine et salle de bain) qui comprenait du vinaigre blanc comme détartrant, un agent abrasif doux de type talc, du savon de Marseille ou savon noir et du marc de café comme absorbant/ désodorisant et une huile essentielle avec des propriétés bactériostatiques ou bactéricides telles que l'huile essentielle de tea tree, de cannelle ou de pin. Cette solution
- 25 détergente maison doit être utilisée avec des gants et dans des pièces aérées car elle est allergisante.

Essais réalisés du 25 septembre 2018 au 20 avril 2019

Broyage sapin :

- 30 Les sapins récupérés sont tronçonnés puis broyés grossièrement en morceaux de plusieurs centimètres puis en poudre fine.

Lors de ce broyage, des sapins de divers types ont été utilisés, principalement Nordman et Epicea. Selon l'origine du sapin, différents broyats ont été obtenus, et les appellations suivantes ont été données :

- 35 Sapin E : 100% épicéa

Sapin N : 100% Nordman.

Sapin M : mélange à environ 50/50 en poids épicéa/Nordman

Un broyage final est réalisé puis suivi d'un tamisage pour récupérer des poudres de granulométrie inférieure à 80 microns.

- 40 Les poudres qui ne passent pas au travers du tamis de 80 microns sont broyées à nouveau.

La poudre tamisée au tamis de 80 microns a été séparée en deux différentes fractions par tamisages successifs.

Sapin 80-50 : broyat qui passe à travers un tamis de 80 microns et est retenu par tamis de 50 microns

- 45 Sapin 50-20 : broyat qui passe à travers un tamis de 50 microns et est retenu par tamis de 20 microns

Broyage marc de café :

Le marc de café récupéré est débarrassé mécaniquement des résidus de papier et aluminium utilisés comme contenant. Il est ensuite broyé finement et tamisé pour récupérer une poudre de granulométrie inférieure à 80 microns.

50

Broyage simultané sapin et marc de café :

Il est également possible de réaliser le broyage final de sapin et de marc de café simultanément en le faisant suivre par un tamisage pour récupérer une poudre homogène de granulométrie inférieure à 80 microns.

5

Traitement d'huile de récupération pour obtenir de l'huile hydrolysée :

L'huile de cuisine, par exemple de l'huile d'olive, de l'huile de ricin ou tout autre type d'huile que l'on récupère est additionnée de 10% d'acide citrique puis chauffée à 85-90°C et maintenue à cette température pendant 15 minutes.

10

Les compositions qui ont été préparées pour fabriquer 1L de solution nettoyante sont données dans le Tableau 1 ci-dessous. Les quantités de chacun des constituants sont indiquées en gramme. Dans cette technologie des détergents industriels, par convention on exprime les quantités des ingrédients en fonction de 100 parties en poids de l'ingrédient principal, c'est-à-dire le broyat de sapin.

15

Les compositions ont été préparées en mélangeant tous les ingrédients ensemble après les avoir introduits dans un bécher.

20 Très récemment, Mme Lalumière a découvert qu'en modifiant légèrement le procédé de préparation, elle a obtenu des compositions dont la stabilité était considérablement améliorée. Ces compositions ont été préparées en mélangeant vigoureusement d'abord le savon noir, le vinaigre blanc, l'huile hydrolysée et un volume équivalent d'eau, puis en incorporant progressivement le marc de café et le broyat de sapin et la quantité d'eau restante.

25 En utilisant le broyage simultané du sapin et du marc de café, nous avons remarqué que la stabilité est encore améliorée puisqu'il devient alors possible d'avoir des compositions stables pendant 2 mois sans nécessité d'agitation préalable avant l'emploi.

Tableau 1

Compositions	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17
Sapin E 80-50	100																
Sapin N 80-50		100															
Sapin M 80-50			100				50	75	25	75	25	75	25	75	25	75	25
Sapin E 50-20				100													
Sapin N 50-20					100												
Sapin M 50-20						100	50	25	75	25	75	25	75	25	75	25	75
Marc de café	5	50	50	50	50	50	50	50	40	10	10	20	20	35	40	45	25
Savon noir	5	5	5	2	3	8	5	10	5	2	5	5	10	15	0,5	2	4
Vinaigre blanc	2	2	2	2	3	2	2	2	5	10	2	10	5	5	2	2	2
Huile hydrolysée	1	1	1	1	0,5	1	0	0,5	1	1	1	0	1	1	1	1	1
Eau Qsp	1L	1L	1L	1L	1L	1L	1L	1L	1L	1L	1L	1L	1L	1L	1L	1L	1L

Différents tests ont été réalisés en comparaison avec un détergent commercial spécial salle de bain. Pour chaque composition, les éléments suivants ont été déterminés :

- Pouvoir absorbant
- Pouvoir abrasif
- Pouvoir allergisant
- Stabilité
- Pouvoir bactériostatique
- Odeur.

Les résultats sont présentés sur les graphes 1 à 6 (en fin de document).

Les méthodes de détermination de ces différents paramètres sont décrites de façon détaillée dans le rapport de stage qui est disponible à la bibliothèque de l'université depuis le 15 juin dernier.

Les valeurs données sont exprimées en % par rapport à la valeur obtenue avec un détergent du commerce (toujours le même) qui est fixée arbitrairement à 0.

Les valeurs expriment donc une amélioration ou une dégradation par rapport aux caractéristiques obtenues avec le détergent du commerce.

Les valeurs limites visées pour certaines des caractéristiques sont mentionnées en pointillés sur les graphes de résultats.

Le détergent du commerce utilisé comme comparatif est celui décrit à l'exemple 3 du brevet EP 1 122 222. Les méthodes utilisées pour les tests sont celles également utilisées par le stagiaire.

Pour son plan marketing, Mme Lalumière vous précise qu'elle insistera sur les points suivants :

- Produit écologique, issu de matières recyclées
- Très fort pouvoir bactériostatique
- Sans colorants, sans conservateurs ni additifs ajoutés
- Odeur très agréable sans parfum ajouté
- Emballage écologique : flacon initial en matière végétale et dose de remplissage en matière recyclable.

Surtout, elle présentera son produit comme n'étant pas du tout allergisant.

Elle a également des échantillons qu'elle a testés sur une formule sèche à base des mêmes ingrédients. Cette formule sèche se présente sous forme de poudre ou sous forme de tablettes, à diluer avant utilisation.

Pour être mise sous forme de tablettes, la poudre est versée dans des petits moules et est comprimée légèrement. Les tablettes restent assez friables. Il faut donc les manipuler assez doucement.

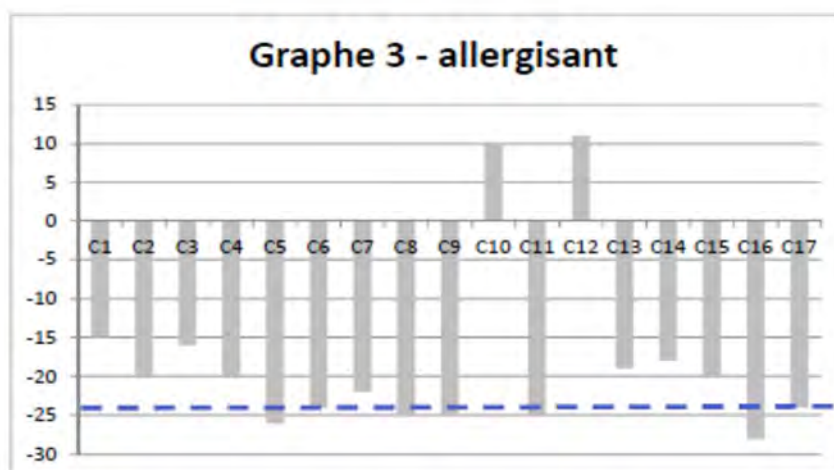
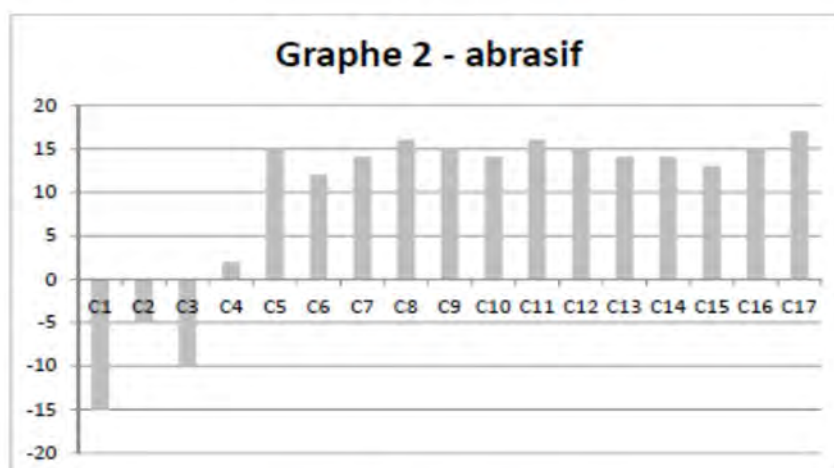
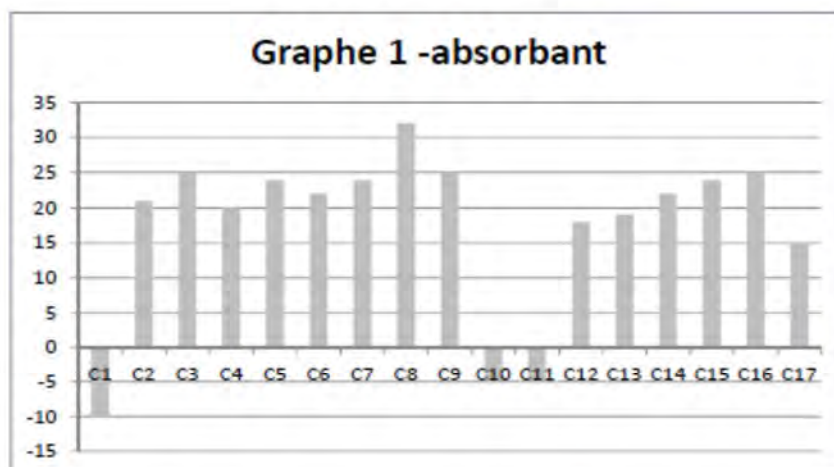
La commercialisation de ces produits se fera un peu plus tard dans l'année car Mme Lalumière n'a pas eu le temps d'optimiser les conditions qui permettraient de faciliter l'écoulement de la poudre et de diminuer la friabilité des tablettes.

Les compositions sèches déjà testées sont données dans le Tableau 2 suivant :

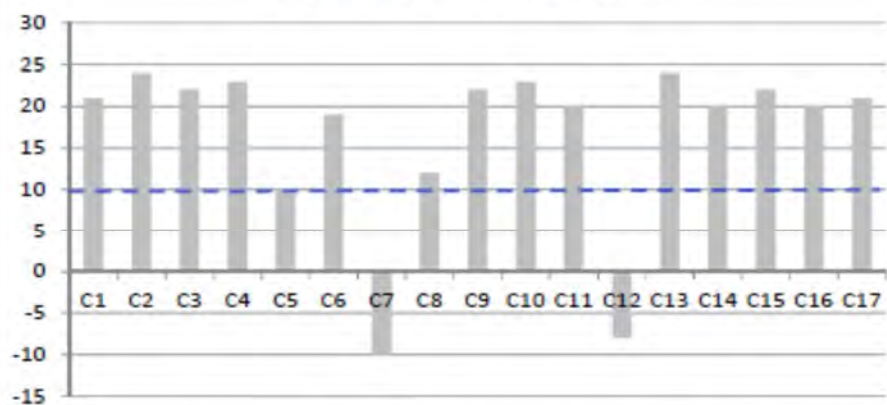
Tableau 2 : Compositions pour pastille de 10 g ou 10 g de poudre libre :

Compositions	S1	S2	S3
Sapin Epicea 80-50		20	
Sapin Nordman 80-50	100	40	25
Sapin Nordman 50-20		40	75
Marc de café	50	50	50
Savon noir	5	2	10
Vinaigre blanc	2	2	2
Huile hydrolysée	1	1	1

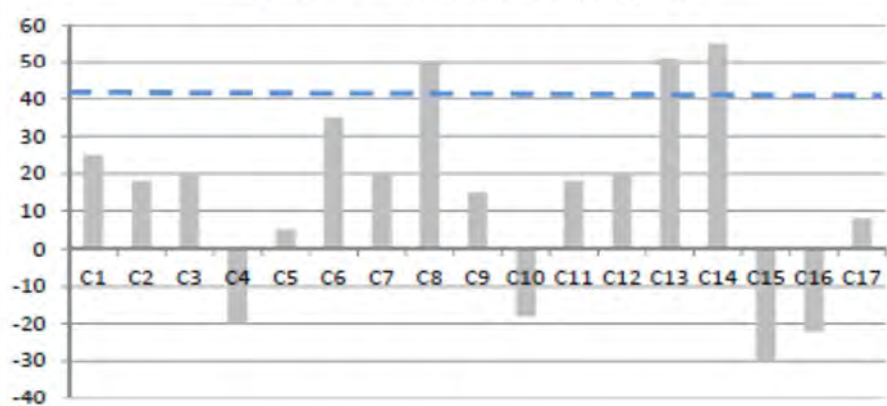
Avec la composition S3, il n'a pas été possible de faire des pastilles et la poudre avait tendance à colmater très rapidement.



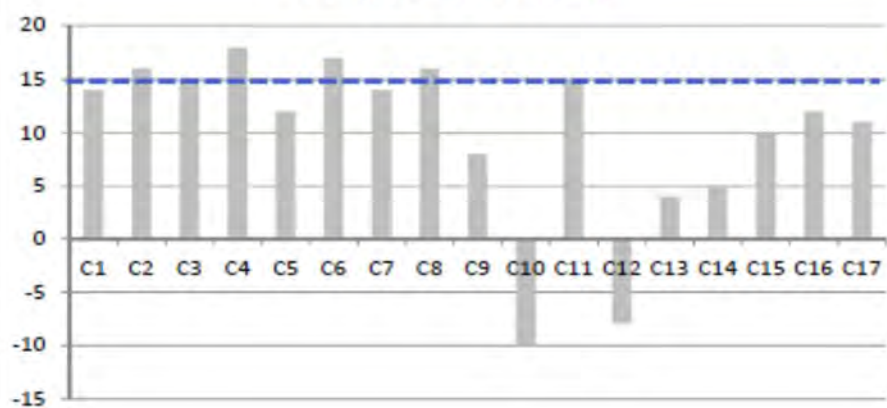
Graphe 4 - stabilité



Graphe 5 - bactériostatique



Graphe 6 - odeur



Collecte & Transformation Marc de Café – Sapin Huile de friture



Sapin de Noël, Marc de café, Huile de friture

Donner une nouvelle vie à votre Sapin de Noël, votre marc de café, votre huile de friture, vous-y avez pensé ?

Nous vous accompagnons dans cette démarche simple et écologique

Des déchets ménagers embarrassants



Sapin de Noël

Comme beaucoup, vous vous demandez quoi faire de votre sapin de Noël qui commence à faire grise mine au fond de votre salon.....

Savez-vous qu'il contient de nombreuses substances ayant un pouvoir désinfectant et que sous forme broyée il peut s'avérer très utile pour ses qualités abrasives ?



Marc de café

Tous les jours vous buvez du café, avez-vous pensé à la quantité de marc de café que vous générez chaque année ?

Savez-vous qu'il peut s'avérer être un absorbant de matières grasses très efficace ?

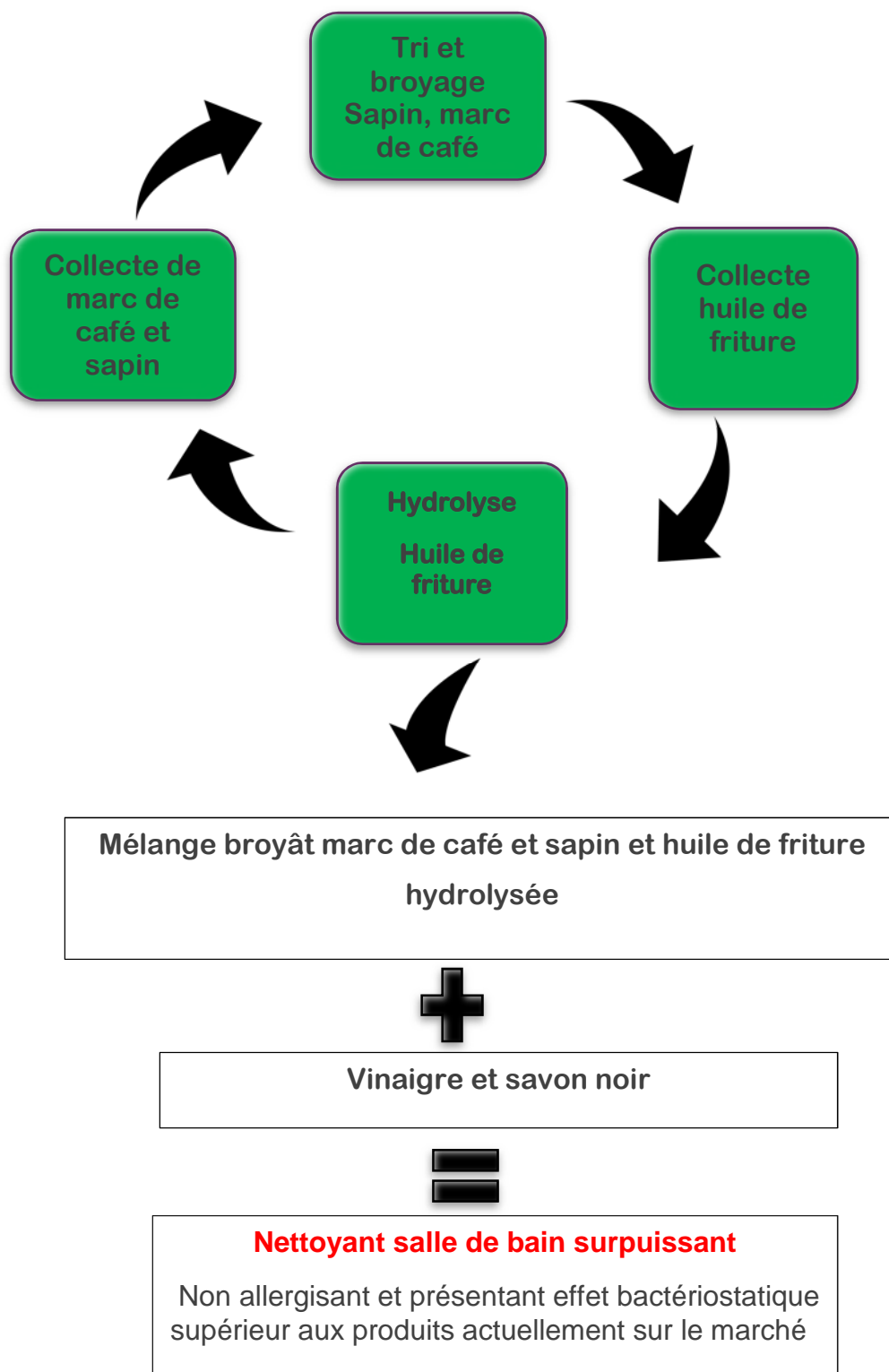


Huile de friture

Comme tous, vous êtes bien embarrassés avec votre huile de friture.... Grâce à nous ce ne sera plus le cas, nous vous proposons de la collecter et nous nous chargeons de lui donner une nouvelle vie...

Après lui avoir fait subir une hydrolyse acide, nous l'utilisons à la place d'agents tensio-actifs de synthèse.

Tout type d'huile alimentaire peut être utile : huile de tournesol, huile de ricin, huile d'olives, huile de pépins de raisin, etc.



Prochainement,

Votre nettoyant salle de bain superpuissant sera disponible en comprimés solubles

- *Dosage facilité*
- *Impact carbone diminué*



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

EP 1 122 222 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
02.07.2003 Bulletin 2003/27

(51) Int Cl.7: **A01N 59/20, A01N 25/04**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR99/02000

(21) Numéro de dépôt: **99333333.3**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 00/024444 (04.05.2000 Gazette 2000/18)

(22) Date de dépôt: **24.08.1999**

(54) COMPOSITION LIQUIDE A ACTIVITE BACTERIOSTATIQUE

FLÜSSIGE ZUSAMMENSETZUNG MIT BAKTERIOSTATISCHER
WIRKSAMKEIT

LIQUID COMPOSITION WITH BATERIOSTATIC ACTIVITY

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

- **BART, Michael**
F-40100 Dax (FR)
- **MODA, Géraldine**
F-40100 Dax (FR)

(30) Priorité: **26.10.1998 FR 9811111**

(74) Mandataire:
Cabinet PI
2, Place des Oliviers
75004 Paris (FR)

(43) Date de publication de la demande:
22.08.2001 Bulletin 2001/34

(73) Titulaire: **ACT PINEDE**
40100 Dax (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 555 555 **WO-A-95/07777**

(72) Inventeurs:
• **DUPIN, Ghislaine**
F-40100 Dax (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 122 222 B1

Description

[0001] La présente invention a pour objet une composition liquide à activité bactériostatique ainsi que des procédés pour la préparation et la mise en oeuvre de la composition.

[0002] Il est connu d'utiliser depuis longtemps des produits détergents à base de vinaigre blanc, notamment pour ses propriétés bactériostatiques qui empêchent la prolifération bactérienne.

[0003] L'activité bactériostatique du vinaigre blanc dépend de la nature de ce vinaigre et de la qualité de sa fabrication.

[0004] On utilise depuis plus d'un siècle le vinaigre blanc non seulement comme condiment mais pour ses propriétés détartrantes et bactériostatiques. Le vinaigre blanc est fabriqué industriellement étant obtenu par acétification d'alcool de betterave ou de maïs (transformation de l'éthanol en acide acétique). Le vinaigre blanc peut aussi être fait par simple dilution d'acide acétique pur dans de l'eau, jusqu'à obtenir 6 ou 8% d'acide.

[0005] Le vinaigre blanc est incorporé dans différents types de produits détergents, qui peuvent se présenter sous forme liquide concentré ou prêt à l'utilisation, ou sous la forme de poudre à dissoudre avant utilisation.

[0006] Ces produits détergents comprennent généralement des agents abrasifs, des huiles essentielles et parfums.

[0007] En complément du choix des agents abrasifs, huiles essentielles, les compositions comprennent également des agents tensioactifs, mouillants, dispersants, émulsionnants, qui contribuent à la stabilité des formulations puis à la mise en oeuvre des produits et en particulier à leur dispersion dans l'eau pour l'obtention de solutions détergentes faciles à pulvériser.

[0008] Les formulateurs cherchent à améliorer l'efficacité des produits détergents. Ce degré d'efficacité est en étroite relation avec l'aptitude de la composition à adhérer à la surface à nettoyer par formation d'un film microscopique de particules. L'adhérence à la surface est également l'un des objectifs recherché par les fabricants.

[0009] Depuis quelques temps, de nombreux produits détergents utilisant des huiles essentielles comme matière ayant un effet bactériostatique apparaissent sur le marché.

[0010] EP 0 555 555 décrit une composition détergente comprenant du talc, de l'huile essentielle de pin sylvestre, du savon noir et un ou plusieurs émulsifiants. Cette composition est présentée comme ayant une très bonne activité bactériostatique.

[0011] WO95/07777 décrit des formulations liquides pour la désinfection des mains comportant un mélange d'huile de pin, de thé vert et d'eau.

[0012] Les travaux des inventeurs ayant abouti à la présente invention ont permis d'établir que l'efficacité bactériostatique du vinaigre blanc pouvait être, de manière surprenante, améliorée lorsque celui-ci était associé à un dérivé terpénique.

[0013] L'invention a pour objet une composition détergente bactériostatique comprenant: -du vinaigre blanc, du savon noir, du talc en suspension dans une émulsion aqueuse d'au moins un dérivé terpénique.

EP 1 122 222 B1

[0014] Les émulsions aqueuses couvrent également les microémulsions.

[0015] Les dérivés terpéniques au sens de la présente invention sont des molécules organiques contenant dix atomes de carbone dans leur structure.

[0016] Il s'agit donc essentiellement des monoterpènes.

[0017] Les dérivés terpéniques peuvent être acycliques, monocycliques ou bicycliques.

[0018] On peut citer notamment les exemples suivants :

1) les carbures terpéniques :

a) carbures terpéniques acycliques : myrcène, allo-cymène... ;

b) carbures terpéniques monocycliques : dipentène, terpinolène, p-cymène, limonène;

c) carbures terpéniques bicycliques : α -pinène, β -pinène ou δ -3-carène... ;

2) les composés suivants:

a) les dérivés oxydés de carbure terpénique : cinéols ;

b) les alcools terpéniques: boméol, fenchol, menthanol, terpinéols, géraniol, terpinène-1-ol-4, ... ;

c) les aldéhydes et les cétones : camphre, fenchone ;

3) les mélanges des produits précédemment cités, notamment des alcools terpéniques et carbures terpéniques ;

4) les huiles essentielles contenant les mélanges précédents en différentes proportions, par exemple l'huile essentielle de *Malalencia alternifolia* (ou tea-tree oil) ;

5) les huiles de pin d'origine naturelle ou de synthèse qui sont définies comme étant des mélanges d'alcools et de carbures terpéniques.

[0019] On préfère tout particulièrement l'huile de pin à 90 % d'alcools terpéniques.

[0020] La suspension selon l'invention contient avantageusement également au moins un agent tensioactif pour ses propriétés émulsifiantes, mouillantes, etc.

[0021] On peut utiliser un tensioactif anionique, cationique, amphotère, zwitterionique et/ou non ionique.

[0022] On préfère les tensioactifs anioniques et non ioniques seuls ou en mélange.

[0023] Les composés suivants conviennent particulièrement bien au but de l'invention :

- acides gras éthoxylés,
- alcools gras éthoxylés,
- alkyl benzène sulfonate de calcium,
- alkyl naphthalène-sulfonates,
- alkyl phénols éthoxylés,
- copolymères séquencés OE/OP,
- copolymères séquencés OP/OE,
- diisopropyl naphthalène sulfonates,
- diméthyl naphthalène sulfonates,
- di-n-butyl naphthalène sulfonates,
- dodécylphénols éthoxylés,
- dodécylbenzène sulfonate de sodium,
- esters phosphoriques d'alkyl polyéthers (formes acides et/ou sels)
- esters phosphoriques d'aryl phénols éthoxylés (formes acides et/ou sels),
- esters phosphoriques de polyarylpénols éthoxylés (formes acides et/ou sels),
- huile de ricin hydrolysée,
- isopropyl naphthalène sulfonates,
- lignosulfonates,

EP 1 122 222 B1

- méthyl dinaphtalène sulfonates,
- méthyl naphtalène sulfonates,
- n-butyl naphtalène sulfonates,
- octyl phénols éthoxylés.

[0024] Les compositions de la présente invention comprennent avantageusement de 200 à 800 g/l, préférentiellement 300 à 700 g/l de talc. Les teneurs en terpènes des formulations sont comprises entre 50 et 350 g/l, préférentiellement 80 à 300 g/l.

[0025] Les teneurs en tensioactif(s) des formulations sont comprises entre 0 et 100 g/l, préférentiellement 10 à 60 g/l.

[0026] Les compositions liquides de l'invention, peuvent être préparées en micronisant le talc, éventuellement mélangé avec une partie ou l'ensemble des autres ingrédients, par passage dans un broyeur spécifique (par exemple, un broyeur à billes du type DYNO MILL ®) jusqu'à l'obtention d'une suspension homogène stable.

[0027] La micronisation mécanique peut être évitée et un simple mélange peut être suffisant si l'on utilise une matière micronisée soit mécaniquement, soit par le procédé de synthèse. Dans l'un ou l'autre cas, la micronisation est conduite jusqu'à obtention d'un diamètre de particules non supérieur à 6 microns.

[0028] Les compositions de l'invention ont une activité bactériostatique nettement améliorée par rapport aux compositions de l'état de la technique ne contenant pas de dérivé terpénique.

[0029] Ce gain d'efficacité permet de réduire les quantités d'utilisation.

[0030] Cette réduction de dose est très avantageuse car elle permet de réduire l'action allergisante due à une utilisation trop intense de la composition détergente.

[0031] On donnera ci-après des exemples de compositions à base de talc, vinaigre blanc et de terpène selon l'invention ainsi que les résultats obtenus avec celles-ci.

EXEMPLES

Exemples 1 à 3

Dans les exemples 1 à 3, on a préparé 3 compositions différentes présentant respectivement les Formules A à B ci-dessous.

	Formule A		Formule B		Formule C	
	%	g/L	%	g/L	%	g/L
Talc	36,76	501	36,76	501	36,76	501
Huile de pin	6,60	90	4,00	54,5	6,60	90
Savon noir	4,00	54,5	6,60	90	4,00	54,5
Vinaigre blanc	1,00	13,6	1,00	13,6	2,00	27,2
EDTA	2,00	27,2	2,00	27,2	1,00	13,6
Parfum	0,05	0,7	0,05	0,7	0,05	0,7
TensioTER	1,50	20,5	1,50	20,5	1,50	20,5
Eau		656,1		656,1		656,1

Huile de pin à 90% d'alcools terpéniques

TensioTER : tensioactif non ionique

EDTA : Acide éthylène diamine tétra-acétique- absorbant/complexant

EP 1 122 222 B1

Exemple 4 :

	Formule D	
	%	g/L
Talc	23,55	363,8
Huile de pin	18,62	287,7
EDTA	1,67	25,8
Savon noir	14,91	230,3
Vinaigre blanc	5,84	90,2
XanthocR	0,11	1,7
Eau	Qsp 100	Qsp 1000

XanthocR : gomme xanthane – épaississant

Granulométrie du Talc :

<13 microns : 100%

<6,6 microns : 92,4%

< 3,3 microns : 64,8%

<2,4 microns : 47,6 %

La composition a été préparée par simple mélange des différents ingrédients

Exemple 5 : Résultats d'expérimentation

	Odeur	Effet bactériostatique	Effet détergent
Formule A	agréable	25	25
Formule B	agréable	27	27
Formule C	agréable	24	23
Formule D	Neutre	28	25

Odeur : selon ASTM 98 :526 avec 10 testeurs entraînés

Effet bactériostatique : selon ASTM 12-24563

Effet détergent : selon ASTM 12-34567 – pièce à eau

Revendications

1. Composition bactériostatique comprenant au moins du talc, du savon noir, du vinaigre blanc en suspension dans une émulsion aqueuse d'au moins un dérivé terpénique.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient de 200 à 800 g/l, avantageusement de 300 à 500 g/l de talc.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le diamètre des particules de talc n'est pas supérieur à 6 microns.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est un monoterpène ou un mélange de monoterpènes.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est choisi parmi les carbures terpéniques, les dérivés oxydés des carbures terpéniques, les alcools terpéniques, les aldéhydes et cétones terpéniques et leurs mélanges.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est un mélange de carbures terpéniques et d'alcools terpéniques.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est une huile essentielle.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est une huile de pin.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est une huile de pin à 90 % d'alcools terpéniques.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient de 50 à 350 g/l, avantageusement de 80 à 300 g/l de dérivé(s) terpénique(s).
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent tensioactif.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0 à 100 g/l, avantageusement de 10 à 60 g/l d'agent(s)

tensioactif(s).

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'agent tensioactif est choisi parmi les :

- acides gras éthoxylés,
- alcools gras éthoxylés,
- alkyl benzène sulfonate de calcium,
- alkyl naphtalène-sulfonates,
- alkyl phénols éthoxylés,
- copolymères séquencés OE/OP,
- copolymères séquencés OP/OE,
- diisopropyl naphtalène sulfonates,
- diméthyl naphtalène sulfonates,
- di-n-butyl naphtalène sulfonates,
- dodécylphénols éthoxylés,
- dodécylbenzène sulfonate de sodium,
- esters phosphoriques d'alkyl polyéthers (formes acides et/ou sels)
- esters phosphoriques d'aryl phénols éthoxylés (formes acides et/ou sels),
- esters phosphoriques de polyarylphénols éthoxylés (formes acides et/ou sels),
- huile de ricin hydrolysée,
- isopropyl naphtalène sulfonates,
- lignosulfonates,
- méthyl dinaphtalène sulfonates,
- méthyl naphtalène sulfonates,
- n-butyl naphtalène sulfonates,
- octyl phénols éthoxylés.

14. Procédé de préparation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes par l'étape suivante :

- on micronise le talc éventuellement mélangé avec une partie ou l'ensemble des autres ingrédients de la composition, jusqu'à obtention d'une suspension homogène stable dont la taille des particules est inférieure à 6 microns.

15. Procédé de préparation d'une composition telle que définie aux revendications 1 à 13, caractérisé par l'étape suivante :

- on mélange le talc dont le diamètre des particules n'est pas supérieur à 6microns avec les autres ingrédients de la composition jusqu'à obtention d'une suspension homogène stable.

11 ASTUCES

avec le

Marc de Café

JARDIN & MAISON



— Juillet 2018 —

1 Engrais naturel et écologique

Le marc de café peut être utilisé comme engrais ou dans le compost à condition qu'il soit bien sec au moment de l'utilisation.

Disposez le marc de café au pied des plantes. Lors des semis, disposez une couche fine et régulière pour aider à la pousse.

Le marc de café comme engrais doit être utilisé bien sec, en poudre et avec parcimonie.

2 Astuce contre les puces

Contre les puces de chien ou chat, ajoutez du marc de café au shampoing de votre animal.

Vous pouvez aussi frotter le marc de café directement sur le pelage.



3 Répulsif fait maison

Du fait de sa consistance, le marc de café est un excellent répulsif contre les limaces et escargots, tout comme le sable ou la cendre.

Disposez donc le marc de café au pied des plantes infestées, elles seront aussi protégées des fourmis et pucerons.

Vous pouvez aussi pulvériser sur les plantes un mélange d'eau et de marc de café.

4 Contre les fourmis

Une partie de votre maison est infestée de fourmis ?

Formez une barrière à l'extérieur de votre domicile avec un mélange de marc de café et de jus de citron.

Les fourmis ne traverseront pas cette barrière!

5 Contre les chats

Si vous voulez protéger une zone de votre jardin des chats errants, délimitez la avec un mélange de marc de café et d'épluchures ou de jus d'agrumes.



6 Déboucher les tuyaux

En prévention, disposez régulièrement une cuillerée à soupe de marc de café dans vos tuyaux mélangée à un peu d'eau tiède.

Le marc de café dans les tuyaux empêche la formation de mauvaises odeurs et les dépôts de graisses.



7 Soin pour les meubles

Pour polir des égratignures sur les meubles en bois, laissez tremper le marc de café dans de l'eau tiède.

Ensuite, appliquez un peu du mélange sur les zones concernées et frottez avec délicatesse avec un tissu doux.



8 Remède contre les odeurs

Dans le réfrigérateur, les placards, la buanderie :

Pour lutter contre les mauvaises odeurs, disposez une coupelle contenant du marc de café.

Cela devrait absorber les mauvaises odeurs!

9 Produit nettoyant au café

Peu abrasif, le marc de café peut également servir de produit ménager.

Mélangez du marc de café avec un peu d'eau tiède et utilisez une brosse à poils doux pour récurer en douceur les objets sales ou encrassés.



10 Vaiselle et cuisine

Dégraissant, nettoyant, désodorisant, le marc de café peut tout à fait remplacer le liquide vaisselle.

Utilisez simplement le marc de café sur votre vaisselle pour la nettoyer. Comptez deux poignées pour une vaisselle de 4 personnes.

Dégraissant, le marc de café peut également vous aider à nettoyer votre cuisinière.

11 Attendrisseur

Pour attendrir une viande, laissez la tremper dans du marc de café quelques heures.

Ensuite, retirez le café avec un tissu doux et préparez votre viande comme d'habitude.



Annales 2019 - Chimie/Pharmacie - page 23

Vous connaissez d'autres
astuces avec le
marc de café ?

Partagez-les à
consoGlobe.com !



Instructions aux candidats

DEUXIEME EPREUVE ECRITE

Dans cette épreuve, le candidat doit supposer qu'il a reçu de son client le courrier annexé au sujet, qui comporte la description d'un problème relatif à la validité, à la contrefaçon et/ou à la procédure de délivrance d'un brevet applicable au territoire français, ainsi qu'une copie au moins partielle de ce brevet, le cas échéant, des renseignements et/ou documents reflétant l'état de la technique le plus pertinent et des agissements contestés dont le client a connaissance à l'égard du brevet en question.

Le candidat doit accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder ses réponses sur ces faits. Il décide sous sa propre responsabilité s'il fait usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Le candidat doit admettre que l'état de la technique, dans le domaine spécifique de l'invention qui fait l'objet du brevet précédemment évoqué, est effectivement celui qui est indiqué dans le sujet et/ou les documents annexes, et que cet état de la technique, le cas échéant complété des connaissances générales nécessaires sur lesquelles il pourrait s'appuyer de façon implicite, est exhaustif.

Il est demandé au candidat de rédiger, sous la forme d'une consultation, un avis sur le problème soumis par son client, en y incluant l'indication de toutes solutions et procédures qu'il pourrait recommander à ce dernier.

Le candidat devra, dans la rédaction de cet avis, identifier de façon complète et non ambiguë les bases factuelles et juridiques de ses conclusions, veiller à exposer clairement le raisonnement qui l'y conduit, et évaluer l'efficacité prévisible de chacune des voies et/ou possibilités de solution qu'il aura envisagées, en les hiérarchisant par degré de pertinence et d'efficacité, afin d'aider son client dans sa prise de décision.

Pour des raisons d'efficacité de rédaction et de lisibilité de cette consultation, il est recommandé au candidat d'éviter de recopier de longs extraits des documents annexés au sujet ou de textes législatifs ou réglementaires, les éléments de fait ou de droit nécessaires à la compréhension de l'argumentation étant de préférence identifiés par localisation des pages et paragraphes pertinents de ces documents et par référence aux numéros des articles applicables.

SUJET DE LA DEUXIEME EPREUVE ECRITE

Votre client, la société BOUTEILLO, est titulaire du brevet français FR 2 876 333.

Courant 2014, BOUTEILLO a été en discussion avec la société VENIVINI sous couvert d'un accord de confidentialité pour la négociation d'une licence de ce brevet et du savoir-faire y afférant. Les discussions ont été menées par l'inventeur M. Mafi. A l'époque de l'invention, M. Mafi avait été embauché en CDD pour 6 mois pour remplacer le Directeur financier. Ses compétences en sécurisation d'étiquettes sont rapidement apparues aux yeux du dirigeant de BOUTEILLO. En 2014, M. Mafi était devenu Directeur de l'Innovation en CDI chez BOUTEILLO après son CDD. Il a quitté BOUTEILLO en décembre 2018. BOUTEILLO n'a versé aucune contrepartie financière à M. Mafi pour son invention. Ces discussions ont duré plusieurs mois pour ne pas aboutir.

D1 était cité dans le Rapport de Recherche Préliminaire. Au moment du dépôt de la demande de brevet, M. Mafi avait effectué des recherches et trouvé D2.

La revendication 1 a été limitée en réponse au Rapport de Recherche Préliminaire de sorte que « la hauteur (A) de la zone claire (4b) dans le substrat (3) correspondant à plus de 20% de l'épaisseur originelle (B) du substrat (3) pour rendre le filigrane (4) transparent » a été remplacé par « la hauteur (A) de la zone claire (4b) dans le substrat (3) correspondant à entre 30 et 90% de l'épaisseur originelle (B) du substrat (3) pour rendre le filigrane (4) transparent ». Dans la réponse, BOUTEILLO a indiqué qu'il procédait à cette limitation pour se distinguer de l'art antérieur, notamment de D1.

Le mois dernier, BOUTEILLO s'est rendu compte que VENIVINI exposait sur un salon d'exposition à Paris des étiquettes pour bouteilles de vin qui leur ont semblé pouvoir constituer des contrefaçons du brevet FR 2 876 333. Ces étiquettes sont également offertes en vente sur le site de VENIVINI, www.venivini.com

BOUTEILLO s'est procuré 5 types différents de ces étiquettes commercialisées par VENIVINI A, B, C, D et E et a procédé, dans son propre laboratoire, aux observations suivantes:

Etiquette VENIVINI	A	B	C	D	E
Filigrane	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Agent luminescent IR	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Filigrane intégré au substrat	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Filigrane face arrière du substrat	Non	Oui	Oui	Oui	Oui
Superposition au moins partielle du filigrane et de l'agent luminescent	Non	Non	Oui	Oui	Oui
% d'affinement du substrat dans les zones claires	51%	22%	29%	42%	91%

Le dirigeant de BOUTEILLO a récemment rencontré le dirigeant de VENIVINI sur un salon d'exposition à Paris. Il a subtilement rappelé dans la discussion à son interlocuteur l'existence du brevet FR 2 876 333 et du contenu de ses revendications. Celui-ci lui a répondu tout de go considérer ce brevet comme non valide.

QUESTIONS

Votre client, BOUTEILLO, vous demande :

1. Votre avis sur la validité du brevet français FR 2 876 333
2. En faisant l'hypothèse que toutes les revendications sont valables, votre avis sur la réalité de la contrefaçon en France vis-à-vis du brevet français FR 2 876 333
3. En intégrant l'ensemble des éléments dont vous disposez, quels sont les risques auxquels s'expose la société VENIVINI vis-à-vis du brevet français FR 2 876 333 ? Quels conseils pouvez-vous donner au client ?
4. Votre avis sur la situation juridique de l'inventeur M. Mafi
5. Le dirigeant de BOUTEILLO a entendu parler de la loi PACTE et vous demande de lui résumer succinctement ce que cela va changer en matière de protection des inventions techniques. Il vous demande également si la Loi PACTE est susceptible de s'appliquer à son brevet français.

Annexes

- Brevet FR 2 876 333
- D1 : EP 0 773527
- D2 : Traduction automatique de l'abrégé de CN90678889 publié le 10 avril 2013

Lexique

Watermark : filigrane

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ ETIQUETTE DE SECURISATION D'UN OBJET OPAQUE COLORE.

②② Date de dépôt : 24.12.13.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 28.06.15 Bulletin 15/31.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 01.04.16 Bulletin 16/16.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *BOUTEILLO Société
par actions simplifiée — FR.*

⑦② Inventeur(s) : MAFI STEPHANE

⑦③ Titulaire(s) : BOUTEILLO Société par
actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : EN COURS



ETIQUETTE DE SECURISATION D'UN OBJET OPAQUE COLORE.

[0001] La présente invention concerne les étiquettes utilisées pour la sécurisation d'objets, et plus particulièrement les étiquettes destinées à être apposées sur des bouteilles contenant des vins ou alcools.

[0002] Par « étiquette », on entend un support, par exemple en papier, pouvant être maintenu sur un objet grâce à un adhésif. Une étiquette a généralement pour rôle d'identifier un objet et/ou son contenu.

[0003] Pour sécuriser un objet, il est connu d'utiliser divers moyens de sécurité tels que des filigranes, qui permettent d'authentifier l'objet par observation en lumière transmise.

[0004] La demande DE 10 2005 022 518 A1 décrit un papier de sécurité comportant un filigrane et à distance du filigrane une impression d'une encre fluorescente sous lumière ultra-violette (UV).

[0005] Il existe un besoin pour bénéficier de nouvelles étiquettes pour la sécurisation d'objets, qui soient facilement observables tout en présentant un niveau de sécurisation supérieur à celui des étiquettes de l'état de la technique.

[0006] Il existe notamment un intérêt pour disposer de sécurités visibles par transparence sur un objet opaque ou coloré, faciles à mettre en œuvre.

[0007] L'invention vise à répondre à tout ou partie de ces besoins.

[0008] Selon l'un de ses aspects, l'invention a pour objet une étiquette pour être collée par sa face arrière sur un objet opaque ou translucide, coloré ou non, comprenant :

- un substrat intégrant un filigrane qui comporte au moins une zone sombre adjacente à une zone claire en formant une alternance de creux et de bossage(s), l'affinement (A) du substrat au niveau de la zone claire étant supérieure à 20% de l'épaisseur du substrat pour rendre le filigrane transparent et laisser apparaître l'objet à travers le filigrane,
- un agent luminescent se superposant au moins partiellement au filigrane et situé entre le filigrane et la face arrière de l'étiquette destinée à être collée sur l'objet, et

- une couche adhésive du côté de la face arrière de l'étiquette.

[0009] Ainsi, l'étiquette de l'invention présente trois niveaux de sécurisation : en premier lieu le filigrane en lui-même par son alternance d'au moins une zone claire et d'au moins une zone sombre (de préférence une pluralité de zones claires et sombres) et sa reproduction impossible par photocopie, en second lieu la transparence du filigrane qui est apportée par l'affinement du substrat au niveau de la ou des zone(s) claire(s), substrat qui devient transparent au niveau de cette (ces) zone(s) claire(s) et confère au filigrane dans son intégralité un caractère transparent. Cette transparence permet de voir l'objet opaque ou translucide à travers le filigrane, et donc l'étiquette. Et enfin le dernier degré de sécurisation est l'agent luminescent qui est situé derrière le filigrane et qui est visible en lumière réfléchie adaptée à travers le filigrane.

[0010] La translucidité d'un objet est son aptitude à laisser passer la lumière. Ce caractère translucide est mesuré par le facteur d'opacité. Un objet translucide a une opacité strictement inférieure à 100%. L'opacité peut se mesurer selon la norme ISO 2471. Elle peut être inférieure ou égale à 80%, de préférence 60%, mieux 40%, mieux encore 30%.

[0011] Grâce à l'invention, il est possible de vérifier l'authenticité de l'objet par observation du filigrane qui présente un degré de transparence suffisant pour laisser apparaître l'objet à travers celui-ci.

[0012] En particulier, la transparence du filigrane peut permettre d'observer l'aspect, notamment la couleur, de l'objet sous-jacent par observation en réflexion sous lumière blanche, mais aussi d'observer l'aspect, notamment la couleur, de l'agent luminescent au travers du filigrane, par observation en réflexion sous lumière d'excitation de la luminescence, notamment sous lumière ultra-violette (UV) et/ou infrarouge (IR).

Substrat

[0013] Le terme « substrat » désigne une feuille pouvant comporter une ou plusieurs couches fibreuses et/ou polymères.

[0014] Le substrat peut comporter une couche fibreuse, par exemple à base de fibres végétales, par exemple de cellulose, en particulier des fibres de coton, et/ou de fibres synthétiques comme par exemple des fibres de polyamide et/ou de polyester.

[0015] Le substrat peut encore comporter une couche polymère qui peut par exemple être sous la forme d'un film. Le film peut être un film alvéolaire ou non. A titre d'exemple, la couche polymère peut comporter un film de polychlorure de vinyle (PVC), du polyéthylène téréphtalate (PET), du polycarbonate (PC), du polyester carbonate (PEC), du polyéthylène téréphtalate glycol (PETG), de l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) ou un film collecteur de lumière, par exemple du type « guide d'ondes », par exemple un film luminescent à base de polycarbonate, commercialisé par la société BAYER sous la dénomination LISA®.

Filigrane

[0016] Il est connu d'utiliser la technique du filigrane pour la sécurisation d'un objet ou d'un document de sécurité. Une telle utilisation a été décrite à plusieurs reprises dans les publications de l'art antérieur.

[0017] Un filigrane est un dessin qui apparaît sur certains papiers quand on les regarde sous une lumière blanche, par exemple la lumière naturelle. La présence d'un filigrane vise à rendre impossible la reproduction du support le comportant par des moyens optiques tels que la photocopie, la photographie ou la numérisation, du fait que la copie ne comporterait pas le filigrane du support original.

[0018] On entend par filigrane un motif qui apparaît dans l'épaisseur du substrat. Ce motif est obtenu par une alternance de zones claires et sombres adjacentes, c'est-à-dire les unes à côté des autres

[0019] Le filigrane peut être réalisé de différentes manières connues par l'homme du métier, par exemple dans un support fibreux et/ou polymère.

[0020] Le filigrane peut être un dessin gravé ou pressé dans le substrat lors de sa fabrication sur une machine à papier à forme ronde. Un tel filigrane peut par exemple se voir par transparence en créant des amincis ou des surcharges de pâte au moment de la fabrication du substrat sur la machine à papier à forme ronde grâce à une empreinte en relief ou en creux dans la toile de formation de la forme ronde. Les amincis forment les zones claires et sont, selon l'état de la technique, d'une profondeur de 15 à 20% de l'épaisseur du substrat pour assurer la visualisation du filigrane tout en évitant la dégradation du substrat.

[0021] Le filigrane peut encore provenir de zones où le substrat a été pressé sur une machine à papier à table plate grâce à un rouleau filigraneur (appelé aussi

«dandy roll») qui comporte la gravure des filigranes en relief, ce qui a pour effet de presser fortement certaines zones du substrat et de chasser l'eau contenue dans les fibres au moment de la formation du substrat en partie humide.

[0022] Le filigrane peut encore être un filigrane tramé, réalisé par la création d'un ensemble de zones claires (de densité surfacique inférieure à celle du substrat) agencées pour former une image tramée dans le substrat et de zones sombres, obtenues notamment à l'aide d'un ensemble de masques fixés sur la toile d'égouttage de la machine à papier. Un tel filigrane reconstitue l'aspect visuel d'un filigrane ombré conventionnel et offre toutes les caractéristiques habituelles de sécurisation propres au filigrane ombré conventionnel. Il apparaît localement en lumière transmise comme une juxtaposition de zones claires et de zones sombres, distinguables les unes des autres, ces dernières ayant en fait la même masse surfacique que le substrat, mais apparaissant sombres en comparaison avec les zones claires voisines grâce à un effet de contraste.

[0023] Le filigrane peut aussi correspondre à un ou plusieurs évidements créés dans le substrat depuis sa face extérieure utilisée et manipulée par l'utilisateur, ces évidements formant les zones claires. On réalise pour ce faire des embossages sur le substrat, les creux correspondant aux zones claires, et les bossages aux zones sombres.

[0024] Avantageusement selon l'invention, le filigrane présente une transparence suffisante pour permettre d'observer, à travers le filigrane, l'objet opaque ou coloré, et pour observer également l'agent luminescent.

[0025] En particulier, le substrat peut comporter un filigrane intégré dans l'épaisseur du substrat avec des zones claires transparentes au niveau desquelles le substrat est affiné de plus de 20%. Avantageusement, on peut réaliser de tels filigranes sur la face arrière du substrat qui n'est pas en contact avec l'utilisateur, en minimisant la fragilité du substrat. Dans cette dernière hypothèse, le filigrane présente une succession de creux et de bossages (au moins un bossage et un creux adjacents) ; au niveau des creux, l'épaisseur du substrat est inchangée, et au niveau des bossages, l'épaisseur du substrat est affinée en conférant le caractère transparent au filigrane pour un affinement supérieur à 20% de l'épaisseur du substrat.

[0026] Il a été identifié qu'une haute transparence du filigrane est obtenue pour un affinement du substrat au niveau de la ou des zones claires qui est supérieur à 30%

de l'épaisseur du substrat. Un tel affinement peut être réalisé sans risque d'endommagement du substrat, et donc de l'étiquette, si le filigrane est agencé au niveau de la face arrière du substrat (ou d'une partie du substrat). On évitera néanmoins de dépasser 90% d'affinement du substrat (ou de la partie du substrat où le filigrane est réalisé) pour des raisons évidentes de fragilité du substrat.

[0027] Le ou les évidements (creux et bossages) peuvent être réalisés selon un procédé de fabrication par voie papetière d'une feuille comportant au moins un jet d'un substrat fibreux et au moins un ruban fibreux dans lequel le ruban est introduit dans une suspension fibreuse d'une machine à papier à forme ronde permettant la formation du jet ou est introduit au contact direct de la forme ronde ou au contact du jet formé, le point d'introduction du ruban étant choisi de manière à créer au moins une sous-épaisseur, c'est-à-dire un évidement, sur la feuille au niveau du ruban, la sous-épaisseur étant due à une réduction de l'égouttage de la suspension fibreuse par le ruban.

Agent luminescent

[0028] L'agent luminescent peut être fluorescent ou phosphorescent, sous UV et/ou sous IR.

[0029] L'agent luminescent peut par exemple être un pigment luminescent, notamment un pigment fluorescent ou phosphorescent.

[0030] L'agent luminescent peut par exemple correspondre au pigment jaune fluorescent commercialisé sous le nom Lumilux® D140 par la société HONEYWELL.

[0031] L'agent luminescent peut comporter un ou plusieurs pigments luminescents. Par exemple, lorsque l'agent luminescent est incorporé dans une couche adhésive comportant un adhésif pour assurer le collage de l'étiquette sur l'objet ou une couche adhésive pour permettre le contre collage de deux feuilles constituant le substrat, la proportion en pigments luminescents par rapport au poids total de la composition de la couche adhésive peut aller jusqu'à 10 %.

[0032] En particulier, des pigments luminescents d'origine inorganique peuvent être incorporés à une proportion en poids comprise entre 3 et 10 %, de préférence sensiblement égale à 5 %, et des pigments luminescents d'origine organique peuvent être incorporés à une proportion en poids comprise entre 1 et 10 %, de préférence sensiblement égale à 3%.

Adhésif

- [0033] L'étiquette comporte au moins une couche adhésive sur la face arrière du substrat, comportant un adhésif qui assure le collage de l'étiquette sur l'objet.
- [0034] La couche adhésive peut intégrer l'agent luminescent dans son épaisseur.
- [0035] La couche adhésive peut être colorée ou opaque.
- [0036] La couche adhésive peut être translucide.
- [0037] L'adhésif peut être un adhésif sensible à la pression (PSA - « Pression Sensitive Adhesive »).
- [0038] L'adhésif peut encore être un enduit thermoscellant, par exemple un vernis thermoscellant, un agent réticulable aux UV, un adhésif à irradier, un vernis avec une base solvant, du type polyester par exemple, ou un adhésif en phase aqueuse, entre autres. L'adhésif peut être un acétate de polyvinyle (PVA).
- [0039] L'adhésif peut par exemple être un film de matière thermoplastique, par exemple de polyéthylène, qui peut servir à assembler l'étiquette à l'objet.
- [0040] Le substrat peut par exemple être préencollé sur sa face arrière avec une composition adhésive sensible à la pression ou réactivable à chaud, cette composition étant appliquée à froid ou à chaud, sous forme liquide, par extrusion ou par lamination.
- [0041] Le substrat peut comporter une première feuille portant le filigrane, une seconde feuille et une couche adhésive comportant l'agent luminescent liant les deux feuilles. La couche adhésive peut être telle que décrite précédemment. Une autre couche adhésive peut être portée par la deuxième feuille, à l'opposé de la première, pour assurer la fixation à l'objet.
- [0042] La seconde feuille peut être colorée, opaque ou translucide, et la couche adhésive entre les deux feuilles peut par exemple être transparente.

Objet

- [0043] Selon un autre de ses aspects, l'invention a encore pour objet un objet authentifiable selon un procédé tel que décrit précédemment.
- [0044] L'objet peut présenter une opacité ou une couleur, de préférence foncée, lui permettant d'être visible à travers le filigrane du substrat.
- [0045] L'objet peut ainsi présenter toute nuance d'opacité et/ou de couleur différente ou identique de l'opacité et/ou de la couleur du substrat, puisque la haute

transparence du filigrane assure que l'aspect, la couleur ou opacité, de l'objet ainsi que l'étiquette, sont toujours visibles à travers le filigrane. On préfère une étiquette de couleur identique à l'objet pour assurer à l'objet une originalité esthétique et accentuer plus encore la visibilité du filigrane et la visibilité de l'agent luminescent éclairé sous lumière appropriée.

[0046] L'objet peut par exemple être recouvert au moins partiellement sur sa surface d'un revêtement transparent sur lequel on colle l'étiquette.

[0047] L'objet peut encore être transparent ou translucide, au moins partiellement, et contenir un produit opaque ou coloré permettant l'observation du filigrane.

[0048] L'objet est par exemple une bouteille. La bouteille peut par exemple comporter un vin ou un alcool, notamment un vin rouge dont la couleur peut faciliter l'observation du filigrane par transparence.

[0049] L'étiquette peut être imprimée avec tout procédé classique d'impression, comme par exemple la flexographie, l'offset, la sérigraphie, la typographie, ou l'impression numérique, comme par exemple l'électrophotographie, l'impression jet d'encre, ou l'impression thermique.

[0050] Avantageusement, l'étiquette est lisse sur sa face recto (face avant) pour limiter sa dégradation à l'usage.

[0051] L'étiquette, notamment le substrat, peut présenter avantageusement des paramètres de résistance à des contraintes chimiques, à l'humidité, au froid, aux moisissures (souvent présentes dans les caves) et/ou à des contraintes mécaniques comme les frottements pour avoir une bonne tenue dans le temps.

[0052] De même, la couche adhésive assurant le collage de l'étiquette sur l'objet peut présenter des paramètres de résistance aux contraintes mentionnées ci-dessus.

[0053] L'invention pourra être mieux comprise à la lecture qui va suivre d'exemples non limitatifs de mise en œuvre de celle-ci et à l'examen des figures schématiques et partielles du dessin annexé, sur lequel :

- la figure 1 représente, en coupe, un exemple d'étiquette selon l'invention,
- la figure 2 représente, en coupe, une variante de réalisation d'une étiquette selon l'invention,
- la figure 3 représente, en vue de dessus, les étiquettes des figures 1 et 2,
- la figure 4 représente un objet comportant une étiquette selon la figure 1 ou 2, l'objet étant observé sous éclairage normal, et

- la figure 5 représente l'objet de la figure 4, observé sous éclairage luminescent.

[0054] L'invention pourra être mieux comprise à la lecture de deux modes de réalisation qui vont maintenant être décrits et représentés sur les figures 1 et 2.

[0055] On a représenté sur la figure 1, en coupe, un exemple d'étiquette 2 conforme à l'invention.

[0056] L'étiquette 2 comporte un substrat 3 d'épaisseur B, un filigrane 4 intégré au moins en partie dans l'épaisseur du substrat 3, du côté de la face arrière 8 du substrat 3, et qui comporte une alternance de zones sombres 4a (creux) pour lesquelles l'épaisseur du substrat 3 est inchangée, et des zones claires 4b (bossages) pour lesquelles l'épaisseur du substrat 3 est réduite (le substrat est affiné) en créant les zones de transparence. L'affinement A du substrat 3 au niveau des zones claires 4b est de 25%, ce qui assure la transparence et la visibilité de l'objet à travers le filigrane 4. Une couche adhésive 5 est placée sur la face arrière du substrat 3, du côté du filigrane 4, la couche adhésive 5 intégrant un agent luminescent 6. La face extérieure de la couche adhésive 5 définit la face arrière 9 de l'étiquette 2.

[0057] La couche adhésive 5 peut par exemple comporter un adhésif sensible à la pression (PSA).

[0058] L'agent luminescent 6 peut par exemple correspondre à un pigment jaune fluorescent commercialisé sous l'appellation Lumilux® D140 par la société HONEYWELL.

[0059] L'étiquette 2 peut ainsi être collée sur un objet pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention par l'intermédiaire de la couche adhésive 5 comportant l'agent luminescent 6. L'étiquette présente une surface externe lisse, peu endommageable à l'usage, ce qui permet de réaliser un affinement plus important du substrat au niveau des zones claires du filigrane pour un effet transparent accru.

[0060] On a représenté sur la figure 2 une variante de réalisation d'une étiquette 2 pour laquelle le filigrane a un degré de transparence accrue.

[0061] L'étiquette 2 comporte un substrat 3 sur la face arrière duquel figure une couche adhésive 5, pouvant par exemple comporter un adhésif du type PSA.

[0062] Le substrat 3 comporte une première feuille 3a intégrant un filigrane 4. Une unique zone claire 4b (bossage) est réalisée en formant un affinement A du substrat 3 de 55% . Les zones sombres 4a (creux) sont constituées par le reste de la feuille 3a

du substrat 3, le contraste entre les zones sombres 4a et claire 4b assurant la visualisation du filigrane 4. Le filigrane 4 est réalisé du côté de la face arrière 8 de la première feuille 3a du substrat 3. Comme il a été identifié qu'une haute transparence du filigrane est obtenue pour un affinement A du substrat au niveau de la ou des zones claires 4b supérieur à 30% de l'épaisseur B du substrat, un affinement de 55% du substrat tel que représenté sur l'étiquette de la figure 2 permet de conférer un très fort caractère transparent au filigrane 4. On trouve une seconde feuille 3b et une couche adhésive 5 qui comporte un agent luminescent 6 liant les deux feuilles 3a et 3b entre elles. Enfin, une dernière couche d'adhésif 5a est agencée sous la seconde feuille 3b en délimitant la face arrière 9 de l'étiquette.

[0063] L'agent luminescent 6 peut être le même que celui décrit en référence à la figure 1.

[0064] L'étiquette 2 peut ainsi être collée sur un objet 1 via sa face arrière 9 par l'intermédiaire de la couche adhésive 5a.

[0065] Dans les deux modes de réalisation des figures 1 et 2, le filigrane 4 est réalisé du côté de la face arrière 8 du substrat 3 (ou de la première feuille 3a du substrat 3), ce qui permet de laisser lisse la face avant 10 du substrat 3 en réduisant les risques de détérioration de l'étiquette à l'usage.

[0066] La figure 3 représente, en vue de dessus, une étiquette 2 selon la figure 1 ou 2.

[0067] Sur cette figure, on peut voir que le filigrane 4 forme par exemple les lettres « AW » répétées plusieurs fois.

[0068] Le filigrane 4 a un degré de transparence suffisant tel que précédemment décrit pour permettre l'observation de l'objet 1 à travers celui-ci. On a représenté sur la figure 4 un exemple d'objet 1 comportant une étiquette 2 selon la figure 1 ou 2, pour la mise en œuvre du procédé de sécurisation selon l'invention.

[0069] L'objet 1 correspond dans cet exemple à une bouteille, par exemple à une bouteille de vin comportant par exemple un vin rouge présentant une teinte suffisamment foncée pour permettre l'observation de la couleur du vin au travers du filigrane 4.

[0070] La figure 4 représente plus particulièrement l'observation de la bouteille 1 sous éclairage normal. Dans ce cas, on peut voir qu'il est possible d'observer la couleur rouge du vin contenu dans la bouteille 1 au niveau du filigrane 4.

[0071] La figure 5 représente la bouteille 1 et l'étiquette 2 de la figure 4 dans le cas d'une observation sous éclairage luminescent, par exemple sous éclairage UV. Dans ce cas, on peut voir qu'il est possible d'observer à la fois la couleur rouge du vin contenu dans la bouteille 1 au niveau du filigrane 4, mais également la couleur de l'agent luminescent 6, notamment la couleur jaune dans le cas d'un pigment fluorescent tel que décrit précédemment.

[0072] L'étiquette de sécurisation selon l'invention permet ainsi d'obtenir trois niveaux de sécurité concentrés dans une même zone à la fois par observation de la couleur ou de l'opacité de l'objet 1 au travers du filigrane 4, par observation du filigrane 4 sous éclairage normal, et également par observation de l'agent luminescent 6, sous éclairage luminescent, tout en limitant les risques de dégradation de l'étiquette à l'usage.

REVENDICATIONS

1. Etiquette pour être collée par sa face arrière sur un objet (1) opaque ou translucide, coloré ou non, comprenant :

- un substrat (3) intégrant un filigrane (4) qui comporte au moins une zone sombre (4a) adjacente à au moins une zone claire (4b) en formant une alternance de creux et de bossage(s), l'affinement (A) du substrat (3) au niveau de la zone claire (4b) étant compris entre 30 et 90% de l'épaisseur (B) du substrat (3) pour rendre le filigrane (4) transparent et laisser apparaître l'objet (1) à travers le filigrane (4),
- un agent luminescent (6) se superposant au moins partiellement au filigrane (4) et situé entre le filigrane (4) et la face arrière (9) de l'étiquette (2) destinée à être collée sur l'objet (1), et
- une couche adhésive (5) du côté de la face arrière (9) de l'étiquette (2).

2. Etiquette selon la revendication 1, caractérisée en ce que le filigrane (4) est agencé du côté de la face arrière (8) du substrat (3) ou d'une partie (3a) du substrat (3) à l'opposé de sa face avant (10).

3. Etiquette selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la couche adhésive (5) intègre l'agent luminescent (6).

4. Etiquette selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'agent luminescent est fluorescent sous UV ou IR.

5. Objet opaque ou translucide, coloré ou non, sur lequel est collée une étiquette selon l'une quelconque des revendications précédentes et qui est une bouteille transparente de vin rouge, rosé ou blanc, la couleur du substrat (3) de l'étiquette (2) étant identique à la couleur du vin.

6. Procédé de sécurisation d'un objet (1) selon la revendication 5, comportant au moins les étapes de collage d'une étiquette (2) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 sur le dit objet (1).

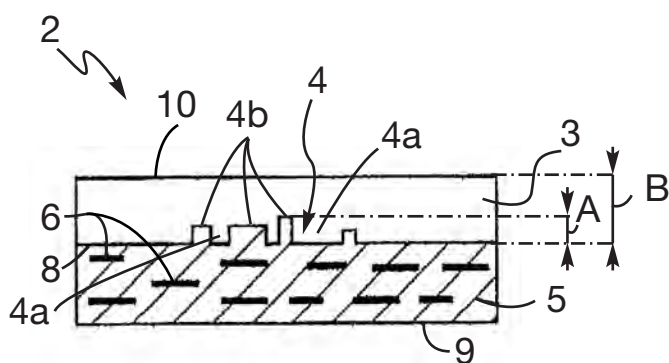


Fig. 1

Fig. 2

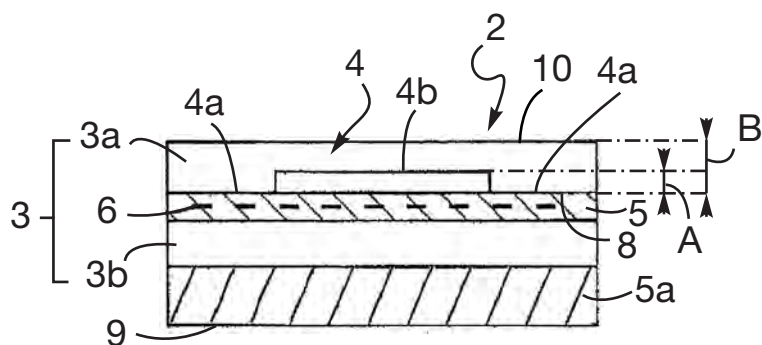


Fig. 3

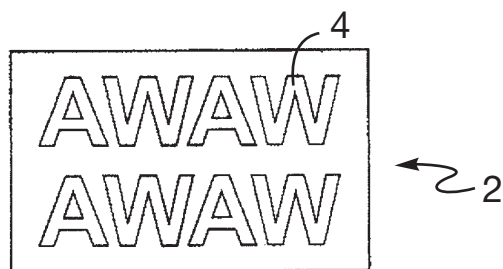


Fig. 4

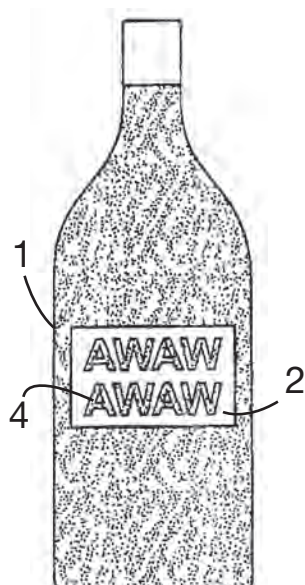
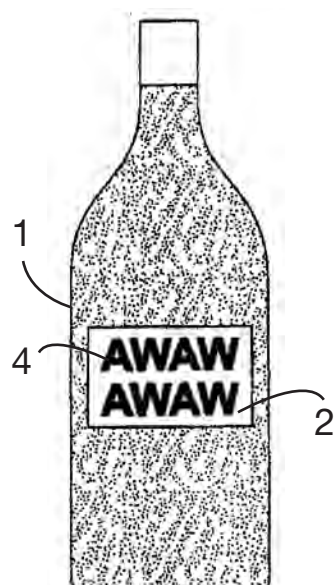


Fig. 5





(11) **EP 0 773 527 A1**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(43) Date of publication:

14.05.1997 Bulletin 1997/20

(51) Int Cl.⁶: **G09F 3/02**

(21) Application number: **96308122.9**

(22) Date of filing: **08.11.1996**

(84) Designated Contracting States:
DE DK ES FR GB IT NL SE

(30) Priority: **09.11.1995 GB 9523015**

(71) Applicant: **PORTALS (BATHFORD) LIMITED**
London WC2N 4DE (GB)

(72) Inventors:

- **Jotcham, Richard Bryan**
Trowbridge, Wiltshire BA12 0JZ (GB)

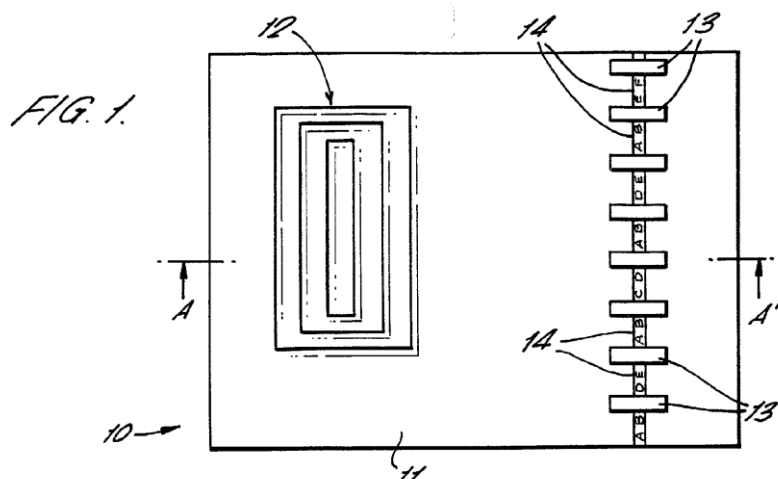
- **Payne, Gerald Sidney**
Midsomer Norton, Bath BA3 2SG (GB)
- **Brown, Keith Noel**
Romsey, Hampshire SO51 9AE (GB)

(74) Representative: **Pluckrose, Anthony William et al**
Boult, Wade & Tennant
27 Furnival Street
London EC4A 1PQ (GB)

(54) **An adhesive label**

(57) An adhesive label (10;35;45), as illustrated in Figure 2, which comprises a base layer (11) having an adhesive (20) applied to one side (21) of the base layer (11), the base layer (11) incorporating at least one watermark feature (12) said watermark feature having a plurality of first (22) and second (23) areas which appear lighter and darker respectively than the base layer (11)

when the adhesive label (10;35;45) is viewed in transmitted light, the perceived appearance of the first (22) and second (23) areas changing when the adhesive label (10;35;45) is applied, in use, to an opaque background of a shade or colour darker than the base layer (11) so that the first (22) and second (23) areas appear darker and lighter respectively.



Description

The invention relates to an adhesive label and in particular to an adhesive label which can be used for security applications, such as an authentication certificate, means of identification or the like as proof of the authenticity or origin of an article to which it is adhered.

Documents of value and means of identification, such as banknotes, passports, identification cards, certificates and the like, are vulnerable to copying or counterfeiting. The increasing popularity of colour photocopiers, electronic scanning and other imaging systems, and the improving technical quality of colour photocopiers, has led to an increase in the counterfeiting of such documentation. There is, therefore, a need to improve the security features of such documentation, or paper, to add additional security features or to enhance the perceptions and resistance of simulation to existing features. Steps have already been taken to introduce optically variable features into such documentation which cannot be reproduced by a photocopier or an electronic scanner. There is thus a demand to introduce features which are discernible by the naked eye but "invisible" to, or viewed differently by, a photocopier or scanner. Since the photocopying process typically involves reflecting high energy light on an original document containing the image to be copied, one solution is to incorporate one or more features into the document which have a different perception in reflected and transmitted light. Such examples of such security features include watermarks, embedded security threads, fluorescent pigments and the like.

Unfortunately, for documents containing these security features the ability to inspect the documents in both reflected and transmitted light is necessary to identify the differences. These types of features have therefore not been considered to be suitable for applications where only one side of the document can be viewed in reflected light, e.g. on a label stuck to another article.

It is therefore an object of the present invention to provide a label containing one or more security features which can be applied to an article so that the security feature can be identified before application and *in situ* from one side of the document alone. The articles may be of many types such as bottles and especially bottles of wine.

According to the invention there is provided an adhesive label comprising a base layer having an adhesive applied to one side of the base layer, characterised in that the base layer incorporates at least one watermark feature, said watermark feature having a plurality of first and second areas which appear lighter and darker respectively than the base layer when the label is viewed in transmitted light, the perceived appearance of said first and second areas changing when the label is applied, in use, to an opaque background of a darker shade or colour than the base layer so that the first and second areas appear darker and lighter respectively.

Contrary to all technical prejudices, it has been found that when an adhesive label is made with a base

layer containing a watermark and applied to a background of a darker or different colour to that of the base layer there is an unexpected and surprising effect in that the watermark is visible in a modified form in reflected light. Such watermarks can also be detected by touch as there is a surprising increase in the perceived variations in the surface of the adhesive label in the area of the watermark, thus providing an additional security check. Thus an adhesive label according to the present invention has wide-ranging security applications as it can be checked for authenticity before application by viewing in both transmitted and reflected light, and then *in situ* by viewing in reflected light only and by touch. An adhesive label containing such a watermark feature provides a high degree of security because it cannot be photocopied even if the adhesive label is removed from the article to which it is attached.

Preferably the adhesive label further includes a backing sheet to protect the adhesive. The backing sheet may be clear, translucent or light impermeable.

The adhesive may be clear or translucent or coloured and of a different colour to the colour of the base layer.

The adhesive label preferably further includes a security thread embedded partially or wholly within the base layer and/or one or more surface security features. The base layer is preferably of paper.

In a preferred embodiment of the invention the base layer is a two-ply structure formed from two substrates, a first substrate containing the watermark feature.

The first substrate is preferably of paper. The second substrate is preferably coloured. The second substrate may be of a material other than paper.

Preferably the thickness of the paper fibres at different locations within the watermark feature is up to 20% less than that of the base layer in the thinner part and up to 20% greater than that of the base layer in the thicker part.

The density of the paper fibres at different locations within the watermark feature is preferably up to 20% greater than the density of the base layer in the denser areas and up to 20% less in the density of the base layer in the less dense areas.

The constituents of the base layer may be natural, synthetic or a combination of natural and synthetic.

The watermark feature preferably provides a tactile effect when the label is applied, in use, to a background.

A preferred embodiment of the present invention will now be described in detail, by way of example only, with reference to the accompanying drawings in which:

Fig. 1 is a schematic plan view representation of an adhesive label according to the present invention; Figure 2 is a cross-section through the adhesive label of Figure 1, taken along the line A-A' in the direction of the arrows;

Figure 3 is a cross-section (corresponding to the cross-section of Figure 2) of the adhesive label of Figures 1 and 2 with a backing paper attached;

Figure 4 is a cross-section through a second embodiment of an adhesive label; and
 Figure 5 is a cross-section through a third embodiment of label.

In Figures 1 and 2 there is shown an adhesive label 10 formed from a paper base layer 11. The paper base layer 11 contains one or more watermark features 12, 13. Two such features are illustrated in Fig. 1, one being a pictorial image 12 (of an abstract rectangular pattern) and the other watermark bars 13. The adhesive label 10 has an adhesive layer 20 on one surface 21, hereinafter referred to as the rear surface 21 of the adhesive label 10.

The watermarked paper base layer 11 may be made using known papermaking machines such as a cylinder mould or Fourdrinier machine or it may even be hand-made. A range of fibre types can be used in the making of such paper including synthetic or natural fibres or a mixture of both. The actual preparation of the fibre is unrestricted depending on what effect it is wished to produce in the finished paper. This is contrary to the accepted procedures for making security paper for documents such as banknotes, passports, identification cards and so on which needs to be hardwearing, resilient and self-supporting.

A watermark is created by varying the density of paper fibres so that in some areas (e.g.23) the fibres are denser and in others (e.g.22) a little less dense than that of the base paper layer 11. When viewed in transmitted light, the less dense areas are lighter and the denser areas darker than the base paper, and the contrasts can be seen very clearly thanks to the denser and less dense areas.

The actual grammage of the paper within the watermark 12, 13 thus has a significant effect on the clarity of the watermark 12, 13 especially when included in an adhesive label 10 applied to a background. Whilst the varying density of the paper fibres affects the visibility of the watermark 12, 13, in both reflected and transmitted light the varying thickness of the paper has an effect on the tactility of the watermark 12, 13 whereby raised or thicker areas (e.g.23) can be felt where the fibres are denser. The density of fibres can be varied by varying the relative depth in the watermarking dies so that the relative quantity of fibres deposited in different areas of the watermark differ dramatically. The density of the paper can also be affected by adding other components to the papermaking furnish, such as fillers which change the opacity of the paper. Thus areas (e.g. 23) with more fibres made from a furnish including fillers will appear much more opaque than those areas with fewer such filler fibres (e.g.22) or indeed paper without such fillers. Colouring the paper base layer 11 also affects the visibility of the watermark and the depth of clarity between the thick and thin areas

It is envisaged that the thickness of the paper base layer 11 for making an adhesive label 10 according to the present invention will be in the range of 70 to 150

microns and preferably 115 microns. The thicknesses of the paper within the watermark could vary by plus or minus 20% of the base thickness, i.e. up to 20% thicker in the darker areas (e.g.23) and up to 20% thinner within the lighter areas (e.g. 22) to create the contrasts.

This range of variation is usually avoided in watermarks in security paper as the paper is weakened by such variation and processes such as calendaring or intaglio printing can damage the paper or the watermark image causing pin holing or crushing. Paper having watermarks with such a varying range of thicknesses could not be used for banknotes or other similar security documentation which must be hardwearing and resilient due to their continuous handling. For an adhesive label, however, this is not a disadvantage as the adhesive label 10 is supported by its backing, before application, or by the article to which it is adhered, after application.

A variation of thickness greater of 20% thinner within the lighter areas is however avoided to prevent any degradation of the adhesive label after its application on the article.

In one specific example of the present invention, the preferred grammage of the paper base layer 11 is 90gsm. The denser areas 23 of the watermark feature 12, 13 are 20% more dense than the non-watermark areas of the paper base layer 11 and the lighter areas 22 of the watermark feature 12 are 20% less dense than the non-watermark areas of the paper base layer 11. However, the grammage of the paper base layer 11 may vary from 55 to 120gsm.

The use of pictorial images as watermarks is fairly common in many security documents and the rectangular device 12 shown in Figure 1 could be easily replaced by a representation of a head, an animal or any pictorial image whatsoever. The other type of watermark feature shown in Fig. 1, the watermark bars 13, are created when paper is made with a security thread 14 embedded within the paper. Such paper can be made by a method such as that described in patent EP 0059056, where the security thread is exposed at regular intervals in windows in the surface of the paper. In the watermark bar areas 13 between the windows, the fibres are denser than in the non-watermark regions of the base paper layer 11. These can be made to appear as regular or irregular bars as preferred. The watermark bars, when the adhesive label 10 is applied to a supporting surface, reflect the original colour of the adhesive label 10, whereas the base paper layer 11 takes up the colour of the background.

The adhesive layer 20 on the back of the adhesive label 10 can be a layer of any suitable adhesive applied in a variety of forms, including a water activated gum, a self-adhesive coating with a protective silicone backing, a double-sided tape or sheet. The adhesive itself may be ultra violet curable, pressure sensitive, permanent or a repositionable adhesive. The adhesive composition dictates the thickness of the adhesive.

In one embodiment of the invention seen in Figure 3, the label 10 has a backing paper 25 which is used to

protect the label 10 before it is applied to the article. A clear or highly translucent backing may be used, then this enables the watermarks 12, 13 and any other security feature to be checked in transmitted as well as reflected light before the backing paper 25 is removed and before application of the label. However, a non-translucent backing paper 25 may also be used, which requires the removal of the backing paper 25 before the label 10 can be checked before application.

When the label 10 is applied to an article which provides a darker background to that of the base paper 11, there is a significant change in the appearance of the watermark features 12, 13. The areas (e.g. 22) which appear, in transmitted light, very light become dark and the darker areas (e.g. 23) appear whiter. Thus a negative watermark changes to a positive image and a positive watermark changes to a negative image. When the adhesive label 10 is applied to an article, the paper base layer 11 tends to take up the colour of the background to a certain degree. The less dense areas (e.g. 22) of the watermarks 12, 13 take up the background colour to a greater degree and the dense areas (e.g. 23) much less. Thus contrary to expectation the watermark images 12 and 13 are clear. The darker the background to which the adhesive label 10 is applied, the clearer the watermark features 12, 13 are. Thus the adhesive label 10 according to the present invention provides a two-fold test for its authentication before it is applied to an article, as well as providing security features which can be checked once applied. These include the visible watermark image when examined in reflected light and the tactile effect resulting from the varying thicknesses of the paper within the watermark. This tactile effect is more significant when the surface of the adhered label 10 is felt than when both sides of paper containing a watermark can be felt.

When an adhesive label 10 is applied to a coloured surface, the change to the watermark image is more significant in that the thinner areas of paper allow more colour to show through whereas the thicker areas of paper remain the colour of the base paper layer 11. The intensity of the colour of the background enhances the intensity of the effect. A range of random colours beneath the watermark features 12, 13 can cause a range of pastel colours to be transmitted which is particularly difficult to counterfeit.

It should be noted that if an adhesive label 10 is applied to a background which is the same colour as the base paper 11, then the watermark feature 12 becomes invisible and cannot be viewed in reflected light. However, the tactile effect still remains. Thus, for applications where the article to which the adhesive label 10 is to be applied may be of a similar colour to the base paper 11, the adhesive layer 20 may be coloured or ultra violet fluorescent.

Alternatively a re-positionable adhesive may be used to allow the adhesive label 10 to be removed and checked in transmitted light. This embodiment of the invention

may be unsuitable for some applications, such as certificates of authenticity, but may have other applications.

Different types of watermark features 12, 13 have different advantages. A pictorial image 12 can be very detailed and complex which significantly reduces the risk of counterfeiting. However the watermark bars 13 provide a more startling visible effect and can be verified at a greater distance than the more subtle pictorial image 12. The watermark bars 12, 13 also provide a greater tactile effect than the pictorial image 12. It is thus envisaged that, although the adhesive label 10 may have just one watermark feature, a combination of different watermark features may be used to provide enhanced security.

The base paper layer 11 of the adhesive label 10 may be single or two-ply paper. Two-ply paper is generally made using two separate vats of papermaking furnish which produce two substrates which are compressed together to form a finished paper. In a second embodiment of the present invention illustrated in Figure 4, twin-ply paper is used, where one substrate 30 is made from a non-coloured furnish, this being the substrate which contains the watermark feature and a second substrate 31 is made from a coloured furnish. An adhesive label 35 made from such two colour paper is particularly suitable for applications where the background colour of the article to which the adhesive label 35 is applied is likely to be the same as the uncoloured part of the base paper. This ensures that the watermark is visible once the adhesive label 35 has been applied to the article.

A two-ply adhesive label 45 can also be made according to the present invention in which second-ply 40 (see Figure 5) which does not include the watermark is not made from paper but could be a clear or a coloured film (e.g. of plastic).

The present invention is also highly compatible with many other security features to enhance the security of the adhesive label 10. For example, a wide range of different types of security thread can be used, including holographic threads, demetallised threads, demetallised holographic threads, fluorescent threads, thermochromic threads, coloured/metallised threads, machine-readable threads, optically variable threads and micro-printed threads. It is significant to note that in adhesive labels containing demetallised threads, the demetallised areas can be seen much more clearly when the adhesive labels are applied to a darker background. The demetallised (negative) areas become positive where the colour of the background comes through.

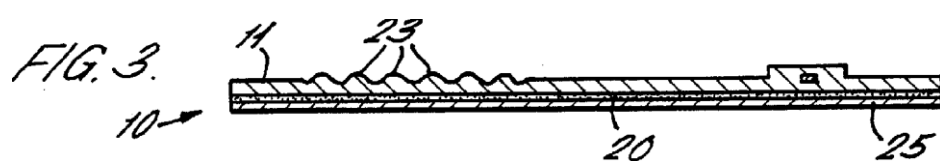
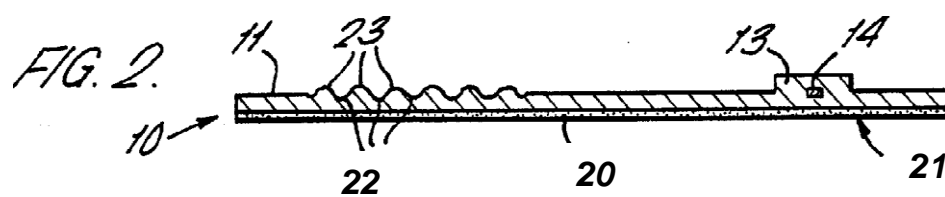
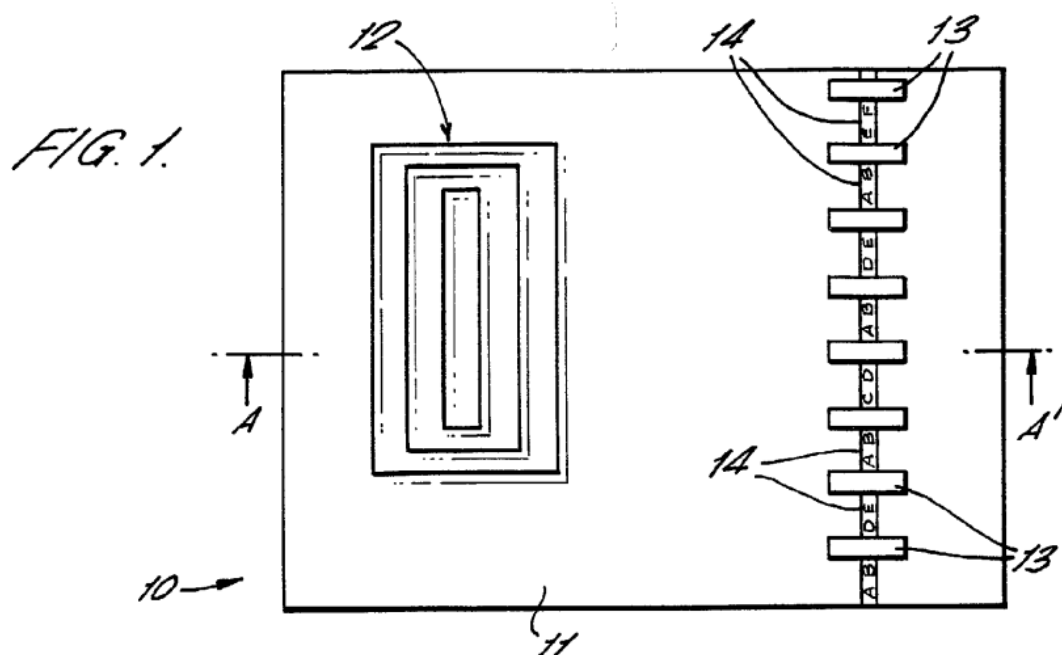
Other surface features may also be included such as planchette bands, fibre bands, iridescent coatings and transparentising coatings and print.

Adhesive labels 10 according to the present invention are also compatible within any known forms of printing such as intaglio, flexo-gravure, inkjet, hot foil stamping and so on. The adhesive labels 10 may also have a glossy or other finish which is clear or translucent.

Such adhesive labels 10 may have a wide range of uses especially as certificates of origin or authentication, and in particular in fields where counterfeiting of the products to which the adhesive labels 10 are attached is or may be rife, such as high value added or fast moving consumer goods.

Claims

1. An adhesive label (10;35;45) comprising a base layer (11) having an adhesive (20) applied to one side of the base layer (11), characterised in that the base layer (11) incorporates at least one watermark feature (12), said watermark feature (12) having a plurality of first (22) and second (23) areas which appear lighter and darker respectively than the base layer (11) when the adhesive label (10;35;45) is viewed in transmitted light, the perceived appearance of said first (22) and second (23) areas changing when the adhesive label (10;35;45) is applied, in use, to an opaque background of a shade or colour darker than the base layer (11) so that the first (22) and second (23) areas appear darker and lighter respectively.
2. An adhesive label (10;35;45) as claimed in claim 1 in which the adhesive label (10;35;45) further includes a backing sheet (25) to protect the adhesive (20).
3. An adhesive label (10;35;45) as claimed in claim 2 in which the backing sheet (25) is clear or translucent.
4. An adhesive label (10;35;45) as claimed in claim 2 in which the backing sheet (25) is not light-permeable.
5. An adhesive label (10;35;45) as claimed in claim 1 in which the adhesive (20) is coloured and of a different colour to the colour of the base layer (11).
6. An adhesive label as claimed in claim 1 further comprising a security thread (14) embedded partially or wholly within the base layer (11).
7. An adhesive label (10;35;45) as claimed in claim 1 further comprising one or more surface security features (13).
8. An adhesive label (10;35;45) as claimed in claim 1 in which the base layer (11) is of paper.
9. An adhesive label (10;35;45) as claimed in claim 1 in which the base layer is a two-ply structure formed from two substrates (30, 31; 40, 41), a first substrate (30; 41) containing the watermark feature.
10. An adhesive label (10;35;45) as claimed in claim 9, in which the first substrate (30) is of paper.
11. An adhesive label (10;35;45) as claimed in claim 9 in which the second substrate (31; 40) is coloured.
12. An adhesive label (10;35;45) as claimed in claim 9, in which the second substrate (40) is not of paper.
13. An adhesive label (10;35;45) as claimed in claim 1 in which the thickness of the paper fibres at different locations within the watermark feature (12) is up to 20% less than that of the base layer (11) in the thinner parts (22) and up to 20% greater than that of the base layer (11) in the thicker parts (23).
14. An adhesive label (10;35;45) as claimed in claim 1 in which the density of the paper fibres at different locations within the watermark feature (12) is up to 20% greater than the density of the base layer (11) in the denser areas (23) and up to 20% less than the density of the base layer (11) in the less dense areas (22).
15. An adhesive label as claimed in claim 1 in which the constituents of the base layer (11) are natural, synthetic or a combination of natural and synthetic.
16. An adhesive label (10;35;45) as claimed in claim 1 in which the watermark feature (12) provides a tactile effect when the adhesive label (10;35;45) is applied in use, to a background.





European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 96 30 8122

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.6)
A	GB-A-2 268 906 (PROTALS LIMITED)		G09F3/02
A	DE-A-43 14 579 (SCHMIDT)		
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.6)
			G09F B42D
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of examination: THE HAGUE		Date of publication: 13 February 1997	Examiner: Loncke, J
CATEGORY OF RELEVANT DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background 0 : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	

Traduction automatique de CN90678889– Date de publication 10 avril 2013

L'invention concerne le domaine des filigranes à haut degré de sécurisation destinés à être intégrés sur des billets de banque. Le filigrane est obtenu par la réalisation de bosses et de creux (zones sombres et zones claires) à la surface du papier qui forment le filigrane et confèrent l'effet tactile. Le filigrane présente par ailleurs un degré de transparence amélioré. Pour cela, la machine à filigrane est dotée d'une fonction « transparence » permettant le réglage des creux et des bosses formant le filigrane pour atteindre la transparence requise. Pour arriver à cette transparence, la profondeur du filigrane dans le papier au niveau des zones claires est d'environ 32 % de l'épaisseur du papier. On évite des profondeurs supérieures pour ne pas endommager le papier à l'usage. Ainsi, en plus de la présence du filigrane, on ajoute un caractère particulier au filigrane qui est sa transparence. Cette transparence est une sécurité supplémentaire importante car sa reproduction illicite, en combinaison avec la présence du filigrane, est quasiment impossible. Enfin, on ajoute un autre élément de sécurisation derrière le filigrane dans une couche supplémentaire pour compléter le pouvoir de sécurité. Le filigrane présente ainsi une sécurisation de plusieurs niveaux : le contraste du filigrane en lumière blanche, l'effet tactile, la transparence du filigrane, et un autre élément de sécurisation derrière le filigrane.

INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

EPREUVE ORALE

Le choix du secteur technique est effectué par le candidat au moment de l'inscription (mécanique/électricité ou chimie/pharmacie).

Pour cette épreuve, il est remis au candidat le sujet composé soit d'une note décrivant les éléments du contexte à étudier, soit d'une décision de justice à commenter. Il peut être remis également le texte du brevet en cause, les documents de l'art antérieur (en langue française, anglaise ou allemande) et l'objet suspecté d'être contrefaisant ou une description ou une représentation de celui-ci.

L'épreuve orale consiste en un exposé, suivi d'un entretien avec la commission d'examen, sur l'acquisition et l'exploitation d'un brevet en France, notamment sur les aspects techniques, juridiques et/ou contentieux d'un problème de validité, de propriété et/ou de contrefaçon. Lors de l'entretien, des questions concernant la déontologie professionnelle, l'application des conventions européennes ou internationales et des règlements et directives communautaires ainsi que les droits étrangers prévus au règlement de l'examen pourront être posées. Pour la session 2019 les pays sont : Allemagne et Etats-Unis d'Amérique.

Le candidat dispose de 1h30 pour préparer le sujet qu'il traitera devant le jury pendant environ 30 minutes, sans toutefois que cela excède 45 minutes, questions comprises.

Enfin, à la fin de l'épreuve, le candidat ne devra conserver aucun document écrit ou note personnelle, et devra restituer les documents ou objets qui lui ont été éventuellement remis pour analyse.

EXEMPLE DE SUJET

EPREUVE ORALE

La société FRESCH est titulaire du brevet FR 2 500 000 (dit FR1) ci-joint concernant des produits déodorants contenant des sels de manganèse. Il existe aussi une demande de brevet européen EP 4 000 000 (dit EP1) désignant notamment la France et revendiquant la priorité de la demande FR1, le brevet EP1 a été délivré le 2 février 2017 et les revendications sont similaires à celle du brevet FR1.

La société FRESCH a concédé le 14 février 2014 par contrat avec la société SENBON, spécialisée dans les produits déodorants corporels, une licence exclusive sur la demande de brevet français FR1 pendant toute la durée de protection.

Selon le contrat signé, la société SENBON s'engageait à payer outre les frais de dépôts, d'extension et d'annuités, des redevances trimestrielles de 5 % du chiffre d'affaires hors taxe réalisé sur la vente des déodorants avec des minima fixés chaque année. SENBON s'obligeait à tenir une comptabilité spéciale adressée à FRESCH suivant chaque trimestre pour permettre le calcul des redevances dues.

Un avenant au contrat de licence a été signé le 2 janvier 2015 pour étendre la licence exclusive à la demande EP1 déposée.

La société SENBON a mis sur le marché en France des produits déodorants corporels contenant du chlorure de manganèse depuis mars 2015 avec un joli succès commercial qui perdure.

La société SENBON a eu connaissance qu'une opposition a été faite par CONCURRENT le 6 octobre 2017 à l'encontre du brevet EP1 contestant la nouveauté et l'activité invention de l'invention revendiquée sur la base du document D1 : EP342310 ci-joint. Une procédure orale doit se tenir le 20 janvier 2020 devant la division d'opposition (première instance) à l'OEB Munich.

La société SENBON a également eu connaissance de l'existence de deux contrefacteurs présumés et en avait informé de suite FRESCH (ce dernier a ensuite reçu un avis de son conseil en propriété industrielle et n'a engagé aucune action) :

- COSMOWEB présente sur son site Internet depuis un an un produit nettoyant visage contenant du sulfate de manganèse et de l'acide ascorbique.
- SANIX a lancé son produit déodorant à base de chlorure de manganèse lors du dernier salon de la cosmétique qui s'est tenu à Paris le 10 juin 2018.

En octobre 2018, la société SENBON a cessé de payer les redevances dues et de communiquer les éléments comptables à FRESCH.

Après une analyse de la situation juridique, vous exposerez les actions que peuvent engager d'une part le breveté FRESCH et d'autre part le licencié SENBON pour faire valoir leurs droits et intérêts.

Quels sont les points importants du contrat de licence qu'il convient de vérifier ?

Quel serait l'impact si le brevet EP était révoqué à l'issue de la procédure d'opposition en cours ?

Brevet FR 2 500 000

Demande FR déposée le 06.10.2013
Délivrance le 26.12.2015

5

Titulaire : société FRESCH

Inventeur : Alain REGNARD

UTILISATION DE SELS DE MANGANESE DIVALENT COMME ACTIFS DEODORANTS DANS LES COMPOSITIONS COSMETIQUES

La présente invention a pour objet l'utilisation de sels de manganèse divalent
5 comme actifs déodorants dans une composition cosmétique, la composition cosmétique déodorante contenant ces composés, et l'utilisation de ladite composition pour l'application topique humaine.

Elle concerne également un procédé pour traiter les odeurs corporelles humaines
10 consistant à appliquer sur la surface axillaire ou les pieds, une quantité efficace de ladite composition.

Dans le domaine cosmétique, il est bien connu d'utiliser en application topique, des produits déodorants contenant des substances actives de type antitranspirant ou de type bactéricide pour diminuer, voire supprimer, les odeurs axillaires
15 généralement désagréables.

Les odeurs corporelles résultent de la métabolisation de composés présents sur la peau ou le cuir chevelu, par des micro-organismes de la flore corporelle résidente. La littérature donne des indications sur les principaux types de micro-
20 organismes responsables de l'apparition des mauvaises odeurs corporelles, et sur les principales familles chimiques constitutives de ces dernières. Ainsi, les diphtéroïdes à activité lipolytique apparaissent comme les types de bactéries les plus fréquemment citées, avec notamment *Corynebacterium xerosis* pour les odeurs axillaires, et *Propionibacterium acnes* pour les odeurs des pieds et du cuir
25 chevelu. Sur cette dernière région corporelle, une levure, *Pityrosporum ovale*, apparaît également contribuer au développement de l'odeur.

Les substances antitranspirantes ont pour effet de limiter le flux sudoral. Elles sont généralement constituées de sels d'aluminium qui, d'une part, sont irritants
30 pour la peau et qui, d'autre part, diminuent le flux sudoral en modifiant la physiologie cutanée, ce qui n'est pas satisfaisant.

Les substances bactéricides inhibent le développement de la flore cutanée responsable des odeurs axillaires. Parmi les produits bactéricides, le plus couramment employé est le Triclosan (2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphényléther),

qui présente l'inconvénient de modifier de façon importante l'écologie de la flore cutanée, d'être inhibé par certains composés, comme par exemple les tensio-actifs non-ioniques, couramment utilisés dans la formulation de compositions cosmétiques. Par ailleurs, le caractère insoluble du Triclosan dans l'eau ne
5 permet pas son incorporation dans des formules essentiellement aqueuses.

Dans le but d'obtenir une efficacité à long terme, on recherche de nouveaux produits exerçant une action déodorante, c'est-à-dire des produits qui soient capables de modifier, de réduire et/ou d'ôter ou de prévenir le développement des
10 odeurs corporelles (cette définition est donnée dans l'ouvrage « Cosmetic Science and Technology Series » - 1988 / Volume 7 chap.10 - IIIc). En outre, on recherche des produits qui ne présentent pas les inconvénients des substances actives utilisées dans l'art antérieur.

15 Dans la demande de brevet EP-713695, on a décrit un procédé pour la déformation permanente des cheveux, au cours duquel les sels de manganèse ont pour effet, notamment, de neutraliser l'odeur des mercaptans dégagés pendant la phase de réduction. Cependant, ce document ne décrit ni ne suggère d'utiliser lesdits sels pour neutraliser l'odeur des acides gras, stéroïdes et
20 lactones, à l'origine des composés corporels malodorants.

Après de nombreuses recherches menées sur la question, la Demanderesse a maintenant découvert, de façon inattendue et surprenante, que les sels de manganèse divalent, présentent la propriété de prévenir le développement des
25 odeurs de transpiration des aisselles et des pieds, sans les inconvénients des substances actives antérieurement employées dans les compositions déodorantes, et avec l'avantage, pour certains de ces composés, d'être hydrosolubles dans des proportions intéressantes et suffisantes pour être aisément formulables, notamment dans les compositions cosmétiques à base
30 d'eau pour l'application topique humaine.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

La présente invention a ainsi pour premier objet, l'utilisation de sels de manganèse divalent comme actifs déodorants, dans une composition cosmétique.

5 Au sens de la présente invention, on entend par actif déodorant, toute substance capable de réduire le flux sudoral et/ou masquer, améliorer ou réduire l'odeur désagréable résultant de la décomposition de la sueur humaine par les bactéries.

Elle a pour second objet, une composition cosmétique déodorante comprenant au moins un sel de manganèse divalent et de préférence un sel hydrosoluble.

10

Elle a également pour objet un procédé pour traiter les odeurs corporelles humaines, consistant à appliquer sur la surface axillaire (creux de l'aisselle) ou des pieds une quantité efficace de ladite composition.

15 Au sens de la présente invention, on entend par sels hydrosolubles de manganèse des sels de manganèse d'acides organiques ou minéraux dont la solubilité dans l'eau, exprimée en pourcentage pondéral d'ion Mn, est supérieure ou égale à 0.3 . Des sels hydrosolubles de manganèse particulièrement préférés selon la présente invention sont le chlorure de manganèse, l'acétate de
20 manganèse, le sulfate de manganèse, l'acétate de manganèse, le gluconate de manganèse, le citrate de manganèse, l'aspartate de manganèse, le glycinate de manganèse.

Parmi les sels mentionnés ci-avant, on préfère encore plus particulièrement utiliser, selon la présente invention, le chlorure de manganèse (MnCl_2).

25 Selon la présente invention, les sels hydrosolubles de manganèse divalent, en comparaison du Triclosan bien connu dans le domaine considéré, présentent l'avantage d'être plus efficaces au niveau de l'activité déodorante définie selon la présente invention, et d'être inodores aux concentrations d'utilisation.

30 Les sels de manganèse divalent selon l'invention représentent de préférence de 0.01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition cosmétique déodorante, plus particulièrement de 0.1 à 10 %, et plus préférentiellement encore de 0.1 à 5 % en poids environ de ce poids.

La composition cosmétique déodorante selon l'invention peut comprendre, outre le ou les sels de manganèse divalent selon l'invention, d'autres actifs déodorants ou antitranspirants classiquement utilisés dans ce type de composition.

5

Ces actifs déodorants additionnels peuvent être choisis par exemple parmi : des sels de zinc, comme par exemple le pyrrolidone carboxylate de zinc (plus communément appelé pidolate de zinc), le sulfate de zinc, le chlorure de zinc, le lactate de zinc, le gluconate de zinc, le phénolsulfonate de zinc, le ricinoléate de zinc ; des bactéricides tels que le 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphényléther (Triclosan), ou le 3,7,11-triméthyl dodéca-2,5,10-triéol (Farnesol).

10

Ces actifs déodorants additionnels peuvent être présents dans la composition selon l'invention à raison d'environ 0,001 à 20% en poids par rapport à la composition totale, et de préférence à raison d'environ 0,1 à 5 % en poids.

15

La composition cosmétique déodorante selon l'invention est formulée classiquement selon la forme de présentation à laquelle elle est destinée.

Elle est plus particulièrement formulée dans un véhicule cosmétiquement acceptable qui peut être notamment essentiellement aqueux, ou contenir des solvants organiques et notamment des monoalcools en C₂-C₄, de préférence de l'éthanol pour accélérer l'évaporation du produit, ou du propylène glycol ou du dipropylène glycol.

20

La composition cosmétique déodorante selon l'invention peut également être formulée en émulsion eau-dans-huile, huile-dans-eau, ou en émulsion triple eau-dans-huile-dans-eau, (de telles émulsions sont connues et décrites par exemple par C. FOX dans « Cosmetics and Toiletries » - november 1986 - Vol 101 - pages 101-112).

25

La composition cosmétique déodorante de l'invention peut comprendre en outre des adjuvants cosmétiques choisis parmi les corps gras, les gélifiants, les émoullissants, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les parfums, les colorants, les

30

pigments, les agents épaississants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique pour ce type d'application.

Bien entendu, l'homme de métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition cosmétique déodorante conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les tensio-actifs sont choisis de préférence parmi les tensio-actifs anioniques, amphotères ou non-ioniques.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leur mélange, la vaseline, la paraffine, la lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée ; ils comprennent également les acides gras, les alcools gras tels que l'alcool laurique, cétylique, myristique, stéarique, palmitique, oléique ainsi que le 2-octyldodécanol, les esters d'acides gras tels que le monostéarate de glycérol, le monostéarate de polyéthylèneglycol, le myristate d'isopropyle, l'adipate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate d'octyle, les benzoates d'alcools gras en C₁₂-C₁₅ (Finsolv TN de FINETEX), l'alcool myristique polyoxypropyléné à 3 moles d'oxyde de propylène (WITCONOL APM de WITCO), les triglycérides d'acides gras en C₆-C₁₈ tels que les triglycérides d'acide caprylique/caprique.

Les huiles sont choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment l'huile de palme hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, l'huile de Purcellin (octanoate de stéaryle), les huiles de silicone et les isoparaffines.

Les cires sont choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse. On peut citer notamment les cires d'abeille, les cires de Carnauba, de Candelila, de canne à sucre, du Japon, les ozokérites, la cire de Montan, les cires microcristallines, les paraffines, les cires et résines de silicone.

Les épaississants, de préférence non ioniques, peuvent être choisis parmi les gommes de guar et celluloses modifiées ou non modifiées telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la cétylhydroxyéthylcellulose, les silices comme par

exemple la Bentone Gel MiO vendue par la société NL INDUSTRIES ou la Veegum Ultra, vendue par la société POLYPLASTIC.

La composition cosmétique déodorante peut comprendre des émollients, qui
 5 contribuent à une sensation douce, sèche, non-collante à l'application de la composition sur la peau. Ces émollients peuvent être choisis parmi des produits du type silicone volatile, des silicones non-volatiles et d'autres émollients non-volatils.

Les silicones volatiles sont définies de façon connue comme des composés
 10 volatils à température ambiante. On peut citer parmi ces composés les silicones volatiles cycliques et linéaires du type diméthylsiloxane dont les chaînes comprennent de 3 à 9 résidus siliconés. De préférence on choisit les cyclométhicones D4 ou D5.

Les silicones non-volatiles sont définies de façon connue comme des composés
 15 de pression de vapeur faible à température ambiante. Parmi ces composés sont inclus : les polyalkylsiloxanes, en particulier les polyalkylsiloxanes linéaires comme par exemple les polydiméthylsiloxanes, ou diméthicones, linéaires, commercialisés par la société Dow Corning sous le nom de « Dow Corning 200 Fluid » ; les polyalkylarylsiloxanes comme par exemple les
 20 polyméthylphénylsiloxanes, commercialisés par la société Dow Corning sous le nom de « Dow Corning 556 Fluid » ; les copolymères polyéther et siloxane, comme par exemple les diméthicone copolyols.

Parmi les émollients non-volatils utilisables dans la présente invention, on peut
 citer par exemple : les dérivés hydrocarbonés, les huiles minérales, les alcools
 25 gras, les esters d'alcools en C₃-C₁₈ avec des acides en C₃-C₁₈, les esters de l'acide benzoïque avec des alcools en C₁₂-C₁₈ et leurs mélanges, des polyols en C₂-C₆ choisis de préférence parmi le glycérol, le propylèneglycol ou le sorbitol, les polymères de polyalkylène glycol.

Les quantités de ces différents constituants pouvant être présents dans la
 30 composition cosmétique déodorante selon l'invention sont celles classiquement utilisées pour les formes de présentation considérées.

La composition déodorante selon l'invention peut ainsi se présenter sous forme de lotion, de crème ou de gel fluide distribué en spray aérosol, en flacon pompe

ou en roll-on, sous forme de crème épaisse distribuée en tube et sous forme de stick ou de poudre, et contenir à cet égard les ingrédients et propulseurs généralement utilisés dans ce type de produits et bien connus de l'homme de l'art.

5

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

10 EXEMPLE 1 : Test in vitro d'évaluation d'odeurs

Comparaison de l'efficacité du chlorure de manganèse [(MnCl₂)(invention)] contre celle de l'actif déodorant de l'art antérieur (Triclosan).

15 On a réalisé un test d'inhibition de l'évolution d'odeurs sur de la sueur naturelle. Le principe de ce test consiste en l'ajout de l'agent déodorant à la sueur fraîche, puis à procéder à une évaluation olfactive par un jury d'experts après 18 heures puis 24 heures d'incubation à 37°C.

20 On a donc prélevé en sauna les sueurs axillaires de plusieurs modèles humains que l'on a réunies pour réaliser un échantillon de sueur. Pour obtenir l'odeur nauséabonde caractéristique de la sueur, avant d'introduire la substance active, on a incubé cet échantillon de sueur pendant 18 heures puis 24 heures à la température de 37°C. Dans chaque flacon de substance active à tester ainsi que
25 dans un flacon témoin (sans substance active), on a introduit 1 ml de l'échantillon de sueur incubée. Puis on a introduit la substance active dans chacun des flacons à tester.

30

Résultats :

Les résultats ont été donnés en pourcentages de variation (réduction) de l'odeur et de la note hédonique par rapport à la sueur témoin sans agent déodorant.

Pour 1 mg de matière active par ml de sueur, soit 0,1% :

5

Agent déodorant	% moyen de réduction de <u>l'intensité de l'odeur</u> (moyenne sur 18h et 24h)	% moyen de réduction du <u>désagrément d'odeur</u> (moyenne sur 18h et 24h)
MnCl ₂	-43	-31
Triclosan	-39	-27

Les résultats démontrent que le chlorure de manganèse présente une réduction aussi importante que le Triclosan voire plus, sur l'intensité et le désagrément de l'odeur de la sueur naturelle pendant au moins 18h.

10

EXEMPLE 2 : Détermination de l'activité biocide

La détermination de l'activité microbiostatique du MnCl₂ a été effectuée comparativement au Triclosan (actif déodorant de l'art antérieur), par la méthode des dilutions en milieu gélosé.

15

Chacun des 2 composés a été présenté sous forme de solution éthanolique, le MnCl₂ à 10% de matière Active (MA) et le Triclosan à 1% MA.

Cent µl de la solution éthanolique ont été ajoutés à 0,9 ml de milieu de culture gélosé en surfusion à 45°C (milieu choisi en fonction des exigences nutritives de la souche étudiée). Après agitation Vortex, des dilutions successives, en progression géométrique de raison 2, de la solution obtenue ont été réalisées à l'aide du milieu de culture gélosé en surfusion à 45°C. Un ml de chaque dilution a été introduit dans les puits d'une microplaque (Flacon, 24 puits). Quatre µl de suspension microbienne ont été déposés à la surface du milieu gélosé.

25

Deux puits témoin ont également été préparés : H₂O 100 µl + 0,9 ml de milieu de culture (témoin de croissance), éthanol 100 µl + 0,9 ml de milieu de culture

Après incubation dans des conditions (température, atmosphère et durée) fonction de la souche étudiée, la Concentration Minimale Inhibitrice (CMI) est donnée par la plus faible concentration de produit qui inhibe la croissance microbienne.

Résultats : exprimés en % p/v.

Pour les cupules témoin (H_2O ou éthanol), l'observation d'une croissance microbienne a permis d'exclure la présence d'un effet placebo.

	MnCl_2	Triclosan
Staphylococcus epidermidis	0,23	$3 \cdot 10^{-8}$
Corynebacterium xerosis.....	0.23	$4 \cdot 10^{-6}$

Les résultats démontrent que l'activité biocide du MnCl_2 est très nettement inférieure à celle du Triclosan sur les 2 souches bactériennes testées de la flore cutanée résidente et que l'efficacité déodorante du MnCl_2 n'apparaît pas directement reliée à un effet biocide puisqu'elle est constatée à des concentrations 2 fois inférieures à la CMI.

EXEMPLE 3 : Spray déodorant (flacon-pompe)

MnCl_2 , $4\text{H}_2\text{O}$	3.00 g
Parfum, colorants.....	Qs
Alcool éthylique 95 % vol. dénaturé.....	100 g

EXEMPLE 4 : Emulsion eau-dans-silicone

Silicone DC 245 Fluid (DOW CORNING).....	6,60 g
Silicone DC 5225 C (DOW CORNING).....	9,40 g
Alcool éthylique.....	11,00 g
Propylène glycol.....	37,00 g
MnCl ₂ , 4H ₂ O.....	3,00 g
Parfum, conservateurs, colorants.....	Qs
Eau déminéralisée.....qsp.....	100 g

EXEMPLE 5 : Roll-on hydroalcoolique transparent

Alcool cétylique oxyéthyléné (20 OE) et oxypropyléné (5 OP).....	2.00 g
Hydroxyethyl cellulose	0.75 g
Alcool éthylique 95 % vol. dénaturé	45.00 g
Parfum.....	qs
Eau déminéraliséeqsp.....	100 g

EXEMPLE 6 : Crème déodorante pour les pieds

Mélange mono/distéarate de glycéryle / stéarate de	8,00 g
polyéthylène glycol (100 OE)	
Alcool cétylique	2.50 g
Mélange cire microcristalline / cire d'abeille /	1.00 g
polyéthylène.....	
Cire liquide de jojoba	6.00 g
Myristate de myristyle oxyéthyléné (3 OE).....	2.00 g
MnCl ₂ , 4H ₂ O.....	5,00 g
Parfum, conservateurs.....	qs
Eau déminéralisée.....qsp.....	100 g

EXEMPLE 7 : Lotion déodorante pour le cuir chevelu

Alcool éthylique 95% vol. dénaturé.....	55.00 g
MnCl ₂ , 4H ₂ O.....	3,00 g
Propylène glycol	10.00 g
Parfum, colorant.....	qs
Eau déminéralisée..... qsp.....	100 g

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'au moins un sel de manganèse divalent, comme actif déodorant,
5 dans une composition cosmétique.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le sel de manganèse est un sel hydrosoluble.
- 10 3. Utilisation selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le sel est le chlorure de manganèse (MnCl_2).
4. Composition cosmétique déodorante caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un véhicule cosmétiquement acceptable, au moins un sel de manganèse
15 divalent tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 3.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que le ou les sels de manganèse divalent, à titre d'actifs déodorants, représentent de 0.01 % à 20% de Matière Active en poids par rapport au poids total de la composition.
20
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 5, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un actif déodorant ou antitranspirant additionnel différant du sel de manganèse divalent.
- 25 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée par le fait que le véhicule est essentiellement aqueux.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des adjuvants cosmétiques choisis parmi les corps
30 gras, les gélifiants, les émoullients, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou

acidifiants, les parfums, les colorants, les pigments, les agents épaississants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique.

- 5 9. Procédé pour traiter les odeurs corporelles humaines, consistant à appliquer sur la surface axillaire, ou sur les pieds, une quantité efficace d'une composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 8.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Publication number:

0 342 310
A1

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: 89101340.1

(51) Int. Cl.⁴: **C01G 45/00** , **A61L 9/01** ,
B01D 53/34

(22) Date of filing: 26.01.89

(30) Priority: 16.05.88 JP 116958/88

(43) Date of publication of application:
23.11.89 Bulletin 89/47

(64) Designated Contracting States:
DE FR GB IT NL

(71) Applicant: **CHIEF RESOURCES LIMITED**
Flat/RM 1718A 17/F Star Hse Salisbury Road
Tst, K1(HK)

Applicant: **Ikari, Yoshikatsu**
202, 6-7, Hakusan 1-chome
Abiko-shi Chiba-ken(JP)

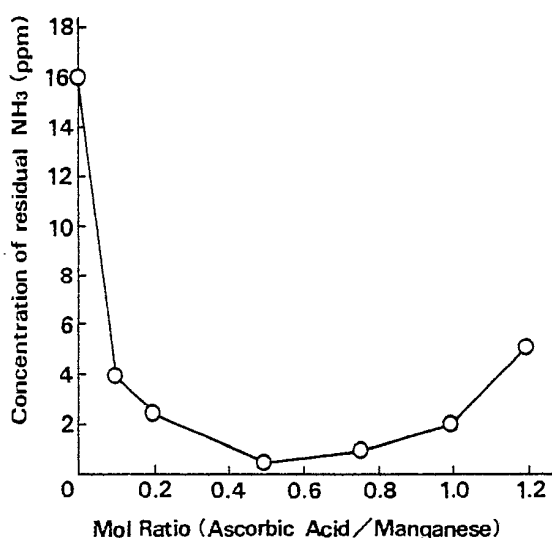
(72) Inventor: **Ikari, Yoshikatsu**
202, 6-7, Hakusan 1-chome
Abiko-shi Chiba-ken(JP)

(74) Representative: **Boeters, Hans Dietrich, Dr. et**
al
Boeters & Bauer, Patentanwälte
Thomas-Wimmer-Ring 14
D-8000 München 22(DE)

(54) **Composition containing divalent manganese ion and method for preparing the same.**

(57) There is provided a composition containing divalent manganese and a method for preparing the compound. The compound is stable but has good activity and reactivity to be able to use as a deodorizer.

FIG. 1



Xerox Copy Centre

EP 0 342 310 A1

COMPOSITION CONTAINING DIVALENT MANGANESE ION AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

BACKGROUND OF THE INVENTION5 (1) Field of the Invention

This invention relates to a composition containing a divalent manganese ion and a method for preparing said composition.

10 (2) Description of the Prior Art

Manganese takes several oxidation forms, such as divalent, trivalent, tetravalent, hexavalent, and heptavalent. In particular, permanganate, in which manganese takes a heptavalent state, exhibits high
15 oxidation power, resulting in it being extensively utilized as an agent for chemical synthesis, analysis, and the like.

Unfortunately, permanganate involves colored property and some safety concerns, due to its high oxidation power. Accordingly, it is disadvantageous in that when it is to be used in the home, it must be carried on a substrate, such as activated carbon.

20 The most stable of the manganates contain a divalent manganese ion. However, the reactivity of the divalent manganate is low, so that its use range is quite restricted. For example, in a fixing reaction, due to the formation of manganese sulfide by reacting sulfide in the category of an odorous material such as hydrogen sulfide, methyl mercaptan, methyl disulfide, or the like with a divalent manganese compound, the ion-dissociation of the sulfide is increased as its pH changes from neutrality to alkalinity, such that it is
25 necessary to provide the sulfide with a base effect. However, this causes its divalent manganese ion to be insoluble, leading to the formation of manganese hydroxide while exhibiting a chelate effect, which thereby does not contribute to its reactivity.

30 BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

The object of the present invention is to provide a novel manganese composition capable of exhibiting improved stability and safety and high reactivity while eliminating the above-described disadvantage of a
35 conventional manganese compound.

The above and other objects, features, and advantages of the invention will become apparent in the following detailed description and drawings.

40 BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a graphic representation showing relationships between a manganese (II)-ascorbic acid composition and its ammonia-adsorption capability, and

45 Fig. 2 is a graphic representation showing relationships between a manganese (II)-citric acid composition and its ammonia-adsorption capability.

50 DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The inventor, in working to achieve the above-described object, found that the addition of ascorbic acid, which is essential to the human body to a solution containing a water-soluble manganese (II) salt for the purpose of activating a divalent manganese ion, improved the chemical reactivity of manganese (II). It was also found that the addition of ascorbic acid to manganese (II) at an optimum ratio followed by the addition

of a material, such as, for example, citric acid or the like, which readily forms a water-soluble complex in cooperation with manganese (II), thereto for the purpose of further improving a chemical reactivity of manganese (II) and maintaining stability of a manganese (II) composition, leads to a composition that exhibits better reactivity and can be effectively used for removing odor. The present invention has been made in view of the above facts.

More particularly, the present invention provides first a manganese (II) composition comprising divalent manganese ion and at least one acid component selected from a group consisting of ascorbic acid, oxypolybasic acids, or their salts.

Secondary, the present invention provides a method for preparing a composition containing manganese (II) comprising mixing at least one acid component selected from a group consisting of ascorbic acid, oxypolybasic acids, or their salts in an aqueous solution of divalent manganese ion.

In the present invention, a ratio of the acid ingredient to the divalent manganese ion is not limited to a specific range, as long as the composition of the present invention mainly consists of the divalent manganese ion. Nevertheless, a molar ratio of the acid ingredient ((L,D-) ascorbic acid or oxypolybasic acid) to the manganese (II) salt or compound is preferably 0.1 to 1.0, more preferably 0.25 to 0.75 (if ascorbic acid is used, it is in an amount 19 to 57 percent by weight based on the manganese (II) compound). Preparation of such a composition may be carried out by adding a suitable amount of the acid ingredient to an aqueous solution of the manganese (II) and dissolving the former in the latter.

When oxypolybasic acid is used as the acid ingredient, a molar ratio of the acid ingredient to the manganese (II) salt is preferably 0.5 to 1.0 (the amount of oxypolybasic acid to the manganese (II) compound being 45 to 91 percent by weight).

The manganese (II) compounds suitable for use in the present invention include both inorganic and organic manganese (II) compounds. Water-soluble manganese (II) salts such as, for example, manganese (II) chloride, manganese (II) nitrate, manganese (II) sulfate, manganese (II) acetate, manganese (II) thiocyanate, and the like may be used for this purpose. A concentration of an aqueous solution of the manganese (II) salt is not limited to a specific range as long as the concentration is included in the range of its solubility. However, it is preferably in the range of 10 to 25% by weight.

Ascorbic acids that may be used as the acid ingredient added to the aqueous manganese (II) solution in the present invention include L-ascorbic acid, which is generally known as vitamin C. D-ascorbic acid is referred to as D-araboascorbic acid or D-erythroascorbic acid, and it is often used for various purposes because it is readily synthesized, although it exhibits poor physiological activity compared with vitamin C. D-ascorbic acid likewise may be used as the acid ingredient in the present invention. These ascorbic acids each may be used in the form of its alkali metal salt, such as sodium and potassium ascorbate, or its ammonium salt.

Oxypolybasic acids that may be used in the present invention include tartronic acid, malic acid, gluconic acid, citric acid, oxybenzoic acid, salicylic acid, their alkaline metal salts, their ammonium salts, and the like. Of the oxypolyacids, citric acid is conveniently used in view of its utility, such as its low cost and the like. The above-exemplified oxypolybasic acids each form coordinate bonding or chelate bonding with manganese (II), resulting in a composition stable in an aqueous solution.

In the present invention, it is more preferable to coexist the oxypolybasic acid in the manganese (II)-ascorbic acid system.

Such use of the oxypolybasic acid in combination with the ascorbic acid causes a solution of the manganese (II) composition to satisfactorily react with sulfide ions in a gas-liquid contact reaction for contacting the solution will odorous gas in air, even when the pH of the solution is in the acid region, resulting in the removal of a sulfur-containing material. Such function of the solution is promoted corresponding to neutral fixing of ammonia.

In the present invention, when NaCl or KCl is added in an amount of 3% to 7% by weight to the solution, the ion dissociation is retarded by being accompanied with the increase of ion density, and the oxidation of ascorbic acid due to the dissolved oxygen in the aqueous solution is also retarded to improve the stability of the solution.

Further, the addition of a reducing agent such as $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Na_2SO_3 , and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in an amount of 0.1% to 0.2% by weight to the solution of the present invention is effective to prevent its stability from deterioration which is caused by the presence of an oxidative material. In particular, the reducing agent is excellent in preventing the oxidation of ascorbic acid. The amount of addition below 0.1% is less effective, and when it exceeds 0.2% a negative effect such as generation of gas occurs.

Use of the manganese (II) composition of the present invention is not limited to any specific form. It may be used in the form of its solution. Alternatively, it may take a solid form, which may be obtained by spray-drying or lyophilization. The solid composition may be used in a manner to be mixed with resin or carried on a porous substrate such as paper, activated carbon, or the like by impregnation. The amount of

the composition to be carried on the substrate by impregnation may be suitably varied depending on its application. The amount of the composition used in the form of a solution is generally in a range of 10-70% by weight, although it is varied depending on its application.

The mechanism of the reaction by the manganese (II) compound of the present invention has not been made clear. However, it is supposed that, for example, a reaction of the compound with sulfide would be carried out in such a manner that a chelate compound of manganese (II) takes in an oxygen molecule from air and then converts it into active oxygen, so that sulfide caught by the manganese (II) may be oxidized with the active oxygen. A composition free of manganese (II) and consisting of only the acid ingredient, such as ascorbic acid or the like, fails to exhibit such a function because of its weak acidity.

In the composition of the present invention, it is not necessary that the manganese (II) ion component bonds with the acid component from the beginning as long as they bond to each other when the composition is used. Thus the composition of the present invention embraces a sole mixture of the components not bonded to each other.

In order to cause the composition of the present invention to more efficiently carry out the reaction, water preferably coexists. For the same purpose, a small amount of alcohol may be added.

The manganese (II) composition of the present invention exhibits satisfactory stability, activity, and reactivity. Such featured properties of the composition permit it to be used most preferably as a deodorizer capable of removing ammonia, trimethylamine, sulfides, such as hydrogen sulfide, methyl mercaptan and methyl disulfide and the like. It is known that a certain metal complex is substantially colored and deteriorated in stability due to oxidation by oxygen molecules in the air. However, the composition of the present invention is substantially free from discoloration and deterioration in performance, even when it is left standing in the form of a solution for as long as about two months. Also, it does not cause any change in color, even when it is dried. Further, the composition is not substantially colored even after it reacts with a smelly material. Thus, it will be noted that the composition of the present invention exhibits the noteworthy advantage that it is free from coloring even when it is used as an impregnating material or substrate.

The manganese (II) composition of the present invention that exhibits such properties as described would be extensively used as not only a substrate for removing odors, but as a culture medium for bioindustries, as a functional food agent for human consumption, as a catalyst for oxidation of organic substance, and as a material for an industry in which manganese (II) is used as a raw material. In such applications, the adjustment of the pH of the composition of the present invention from 2 to 6 by the addition of weak alkali causes the advantage of the composition to be more promoted, because the dissociation of sulfide may be readily carried out.

The invention will be described in further detail referring to examples.

Example 1

A manganese (II) sulfate solution containing 11.5 g of $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{-}5\text{H}_2\text{O}$ in 200 ml of the solution was prepared and L-ascorbic acid was dissolved in the solution in amounts of 0 to 8.80 g, based on 200 ml of the solution, to prepare various solutions containing differing manganese (II) composition.

A water-absorbent paper (20 g) of size 255 mm x 80 mm x 13 mm and a honeycomb-like structure was impregnated with each of the so-prepared solutions to obtain impregnated papers. Then the impregnated papers were air-dried to cause the composition be carried on the paper in an amount of 43 to 52 percent by weight based on the weight of the paper and the dry solids content. Each impregnated paper was suspended in a test box having a volume of 0.12 m³, and then gas having an ammonia concentration of about 200 ppm was circulated in the box at a rate of 1.2 m³/min. The concentration of ammonia in the box after ten minutes was measured as an initial concentration, and that after thirty minutes was measured as a residual concentration. The results are shown in Fig. 1.

As is apparent from the results in Fig. 1, it is indicated that the composition consisting of only manganese (II) sulfate failed to exhibit a satisfactory reactivity to ammonia, but the composition in which ascorbic acid coexists was increased in reactivity. More specifically, the addition of ascorbic acid in an amount as small as 0.1 mol caused the ammonia-removing function of the composition to be improved.

Such improvement was noteworthy when ascorbic acid was added in an amount of 0.25 to 0.75 mol.

Example 2

A manganese (II) sulfate solution containing 11.5 g of $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{-}5\text{H}_2\text{O}$ in 200 ml of the solution was prepared as in Example 1. Then, L-ascorbic acid was added to the solution in an amount of 0.5 mol, based on mol of manganese, to prepare a solution (Solution A). To Solution A was added citric acid, which is an oxypolybasic acid, in amounts 0-1.25 mol based on manganese to prepare a series of solutions varying citric acid-concentration (A series). Concurrently, an aqueous solution containing only manganese (II) sulfate (Solution B) was prepared, and then citric acid was added thereto in amounts of 0-1.25 mol, based on manganese to prepare another series (B series) of solutions of varying concentration of citric acid. Then a honeycomb-like water absorbent paper was impregnated with each of the so-prepared solutions and air-dried, to obtain impregnated papers as in Example 1.

A deodorizing test was carried out using an apparatus and under conditions similar to Example 1, except that the initial ammonia concentration was set at 400 ppm which is twice that used in Example 1, because it was expected that more amount of ammonia would be adsorbed compared with Example 1. The results are shown in Fig. 2, which clearly indicates that the coexistence of ascorbic acid exhibited satisfactory effects at a region in which the amount of addition of the complex-forming agent to manganese (II) is small, resulting in the ammonia-removing ratio of the composition to be highly improved compared with that obtained due to the ammonia-neutralizing effect of citric acid.

Example 3

11.5 g of manganese (II) sulfates tetra- or hepta-hydrate and 4.4 g of ascorbic acid (a molar ratio of 0.5 to manganese) were added to and dissolved in 200 ml of water, and then 5.25 g of citric acid was added thereto to obtain a 20% active manganese (II) aqueous solution. The solution was stored, in place of water, in an ultrasonic humidifier (100V, 45W, manufactured by Koshin Co. (Japan)) so that the humidifier was used as an atomizer for atomizing the active manganese (II) solution. Then the atomizer was placed in a closed container of size 500 mm x 900 mm x 480 mm and volume 0.22 m³ equipped with an internal agitating fan, and then hydrogen sulfide gas of a predetermined concentration was fed into the container at a rate of 1.8 m³/min to carry out a contact reaction between the atomized active manganese (II) solution and the hydrogen sulfide gas in the container, during which treated gas was discharged from the container through an outlet, and the concentration of hydrogen sulfide in the gas was measured. The operation was carried out while setting the indicator of the humidifier at a maximum value "9" on the scale, which means that the rate of consumption of the solution was about 40 ml/hr.

The operation was continuously carried out for eight hours, wherein the initial concentration of hydrogen sulfide was set at 1800 ppm, 900 ppm, and 350 ppm, and the concentration of hydrogen sulfide at the outlet is shown an average value.

Initial Concentration of H ₂ S (ppm)	Outlet Concentration of H ₂ S (ppm)	Removal Ratio (%)
1800	67.5	96.1
900	20.1	97.7
350	0.0	100.0

Thus, it will be noted that the composition of the present invention substantially completely treat hydrogen sulfide gas having an initial concentration as high as 500 ppm.

Having described our invention as related to the embodiment, it is our intention that the invention be not limited by any of the details of the description, unless otherwise specified, but rather be construed broadly within its spirit and scope as set out in the accompanying claims.

Claims

1. A composition of divalent manganese comprising divalent manganese ion and at least one acid component selected from a group consisting of ascorbic acid, oxypolybasic acids, or their salts.

2. The composition as claimed in claim 1, wherein the divalent manganese ion comes from the compound selected from the group consisting manganese (II) chloride, manganese (II) nitrate, manganese (II) sulfate, manganese (II) acetate, and manganese (II) thiocyanate.

3. The composition as claimed in claim 1, wherein the mol ratio of the acid component to the divalent manganese compound is in the range of 0.1 to 1.0.

4. The composition as claimed in claim 1, wherein the composition is in the form of solution.

5. The composition as claimed in claim 4, wherein the concentration of divalent manganese compound in the solution is in the range of 10 to 25% by weight.

6. The composition as claimed in claim 1, wherein the composition is a solid form.

7. The composition as claimed in claim 6, wherein the composition is mixed with resin.

8. The composition as claimed in claim 6, wherein the composition is carried on a porous substrate.

9. A chemical product selected from a deodorant, a culture medium, a functional food and a catalyst for oxidation of organic substance which comprise the composition according to claim 1.

10. A method for preparing a composition containing divalent manganese comprising mixing at least one acid component selected from a group consisting of ascorbic acid, oxypolybasic acids or their salts in an aqueous solution of divalent manganese ion.

11. The method as claimed in claim 10, wherein the aqueous solution of divalent manganese ion is prepared by dissolving one or more water-soluble inorganic or organic divalent manganese compound.

12. The method as claimed in claim 11, wherein the divalent manganese compound is selected from a group consisting manganese (II) chloride, manganese (II) nitrate, manganese (II) sulfate, manganese (II) acetate, and manganese (II) thiocyanate.

13. The method as claimed in claim 11, wherein the concentration of divalent manganese compound in the solution is in the range of 10 to 25%.

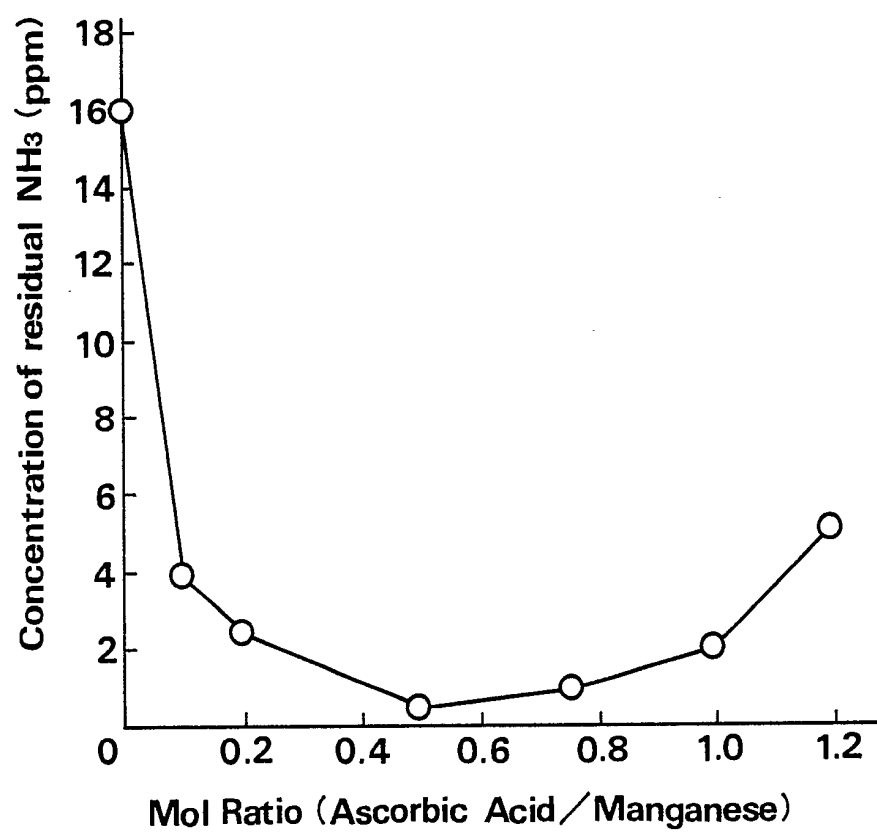
14. The method as claimed in claim 10, wherein the mol ratio of the acid component to the divalent manganese compound is in the range of 0.1 to 1.0.

15. The method as claimed in claim 10, wherein the oxypolybasic acid is selected from a group consisting of tartronic acid, maleic acid, gluconic acid, citric acid, oxybenzoic acid, salicylic acid, and alkaline metal or ammonium salts thereof.

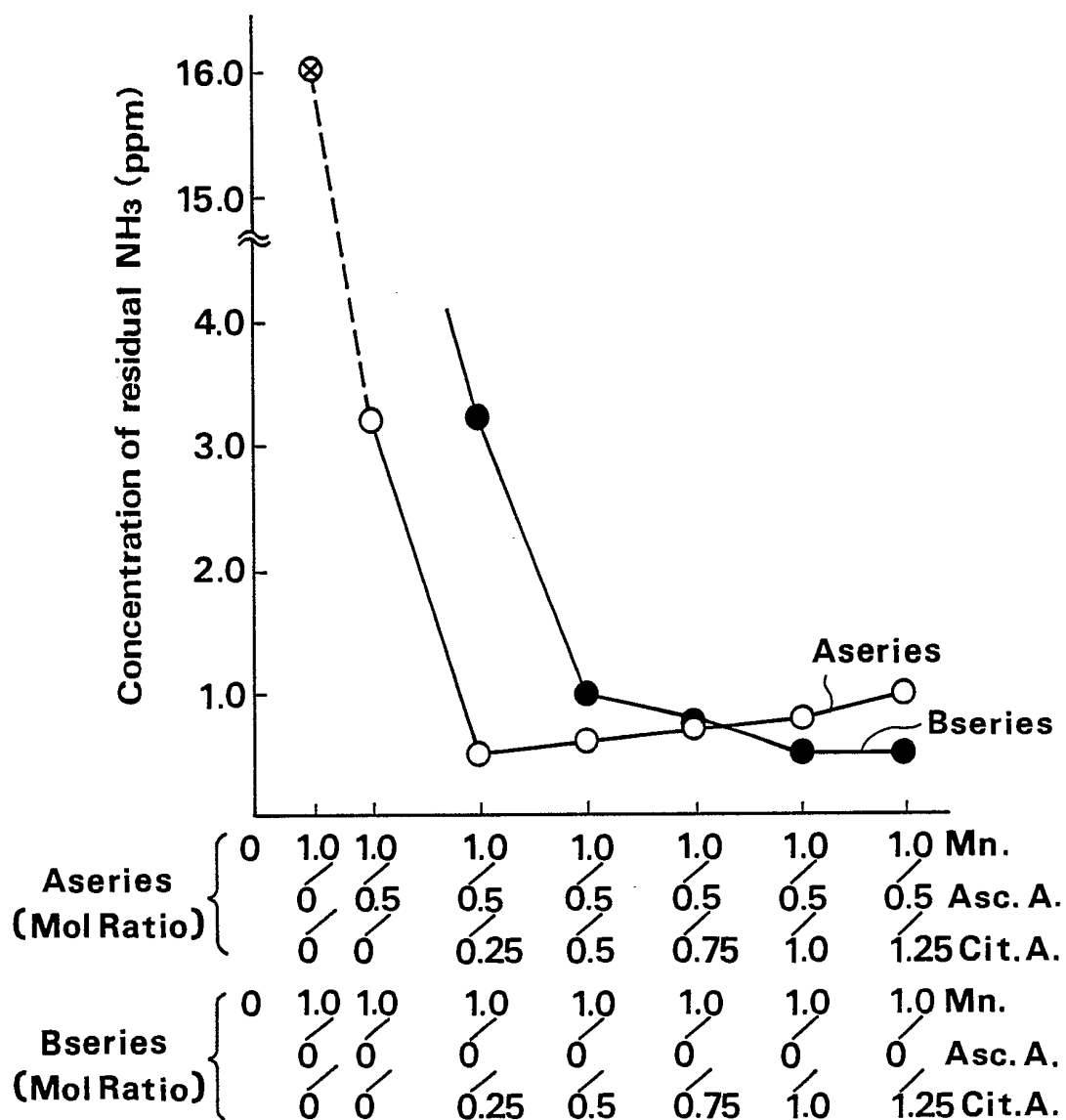
16. The method as claimed in claim 10, wherein ascorbic acid is used in combination with at least one oxypolybasic acid.

17. The method as claimed in claim 10, wherein one of compound of NaCl or KCl is added to the aqueous solution to prepare the composition.

18. The method as claim in claim 10, wherein a reducing agent is added to the aqueous solution to prepare the composition.

F I G . 1

F I G . 2





DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.4)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, page 143 C 505; & JP-A-63 12 723 (SHOKO KAGAKU KENKYUSHO K.K.) 20-01-1988 * Abstract * ---	1,2,4,9	C 01 G 45/00 A 61 L 9/01 B 01 D 53/34
A	EP-A-0 147 464 (MINATO SANGYO CO.) ---		
A	CH-A- 642 994 (H.-R. STUMP) ---		
A	US-A-4 797 274 (Y. MIKI) ---		
A	US-A-3 876 535 (K.-W. YOUNG) * Column 10, lines 47-50 * ---	1	
A	US-A-4 007 262 (W.E. BOWERS) * Column 6, claims 5,7 * ---	1,2,9, 10,15	
A	CH-A-1 186 425 (NALCO CHEMICAL CO.) * Page 2, lines 10-20 * ---	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, page 32 C 70; & JP-A-56 72 694 (ASAHI KASEI KOGYO K.K.) 16-06-1981 * Abstract * -----	1,9	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.4) C 01 G A 61 L
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 21-08-1989	Examiner LIBBERECHT-VERBEECK E.M.
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document			

ELEMENTS DE REPONSE

Validité du brevet EP

D1 (EP342310) décrit des déodorants comprenant un sel de manganèse qui détruisent la mauvaise odeur des composés de soufre tels que H_2S . $MnCl_2$ est mentionné.

D1 décrit aussi une composition aqueuse contenant le sel de manganèse divalent hydrosoluble et de l'acide ascorbique. Cette composition est similaire à une composition cosmétique.

La fonction déodorante décrite à la page 4 lignes 16-20 de D1 : éliminer l'ammoniaque, la triméthylamine, les sulfures comme le sulfure d'hydrogène, le méthyl mercaptan, le méthylsulfure.

D1 ne décrit pas de réduire l'intensité de l'odeur de sueur humaine décomposée.

Les revendications 1 à 3 d'utilisation ne sont pas valables pour défaut de nouveauté ; pour restaurer la nouveauté il faudrait ajouter actif déodorant comme agent réducteur de l'odeur désagréable résultant de la décomposition de la sueur humaine par les bactéries.

Les revendications 4 à 8 de composition ne sont pas non plus valables, la caractéristique « déodorante » n'étant pas distinctive ; défaut de nouveauté et d'activité inventive pour les sous revendications.

La revendication 9 de procédé pour traiter les odeurs corporelles humaines est valable.

Contrefaçons

Revendication d'utilisation : concerne le produit déodorant mais on n'a pas d'élément sur une revendication spécifique du sel de manganèse liée à l'activité déodorante visée véritablement nouvelle donc peu de chance de faire valoir le droit de brevet sur ce type de revendication.

Revendication de procédé : le contrefacteur qui vend le produit déodorant peut être poursuivi (fourniture de moyen pour vente de la composition permettant de mettre en œuvre le procédé protégé).

Le contrefacteur qui vend le produit nettoyant de la peau ne reproduit pas la revendication 9 de procédé valable. Il ne peut pas être poursuivi puisque les revendications 4-8 de composition ne sont pas valables.

Actions de chaque partie

Action de FRESCH :

Engager une action en contrefaçon à l'encontre de SANIX (Procédure de saisie contrefaçon + assignation) en s'assurant au préalable de la validité de son titre (faire une recherche d'art antérieur) sur la base de la revendication 9 de procédé.

Envoyer une lettre de mise en demeure à SENBON pour réclamer les redevances non payées et recevoir les éléments comptables manquants.

Assigner SENBON devant le Tribunal de grande instance (TGI) de Paris en responsabilité contractuelle.

Action de SENBON :

D1 ne permet pas d'invalider la revendication 9 de procédé : faire une recherche d'art antérieur sur des produits déodorants contenant les sels de manganèse.

Engager une action en nullité sur la base d'un art antérieur pertinent pour toutes les revendications du FR BN et du FR EP.

Mais selon L. 614-13 : le FR BN cesse de produire ses effets à la clôture de la procédure d'opposition du brevet EP. Sursis à statuer en attendant la clôture de la procédure.

SENBON peut reprocher à FRESCH de ne pas avoir engagé d'action à l'encontre des contrefacteurs pour écarter les concurrents potentiels qui enfreignent les droits de brevet sur lesquels la licence exclusive est fondée. Renégocier le montant des redevances de la licence. SENBON devra soumettre les éléments comptables et être à jour sur les redevances dues.

Contrat de licence

Vérifier si le contrat de licence comporte une clause prévoyant la possibilité pour le licencié de résilier le contrat en cas d'annulation du brevet.

S'assurer que la licence a été publiée au registre européen des brevets.

Révocation du brevet EP

Avec la révocation du brevet EP, ce brevet n'a jamais existé (titre anéanti à la date de dépôt) donc le FR BN subsiste. SENBON peut engager une action en nullité du FR BN.

L'annulation du brevet EP objet du contrat de licence peut emporter la nullité du contrat pour défaut de cause ou d'objet. Mais l'invalidation d'un contrat de licence résultant de la nullité du brevet n'a pas pour conséquence de priver rétroactivement la rémunération mise à la charge du licencié en contrepartie des prérogatives dont il a bénéficié. Malgré la nullité, l'obligation de payer les redevances demeure la contrepartie de l'exclusivité consentie qui peut exister indépendamment de tout droit de propriété intellectuelle, du savoir-faire transmis et utilisé.

Contact

perqua@inpi.fr