

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 843**

51 Int. Cl.:

C07C 315/06 (2006.01)

C07C 317/04 (2006.01)

C07C 319/26 (2006.01)

C07C 321/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2010 E 10752893 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2013 EP 2459526**

54 Título: **Composición a base de sulfuro orgánico con olor enmascarado**

30 Prioridad:

31.07.2009 FR 0955398
18.08.2009 US 234680 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.09.2013

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

SCHMITT, PAUL-GUILLAUME

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 423 843 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición a base de sulfuro orgánico con olor enmascarado

5 La presente invención se refiere al campo de los sulfuros orgánicos y, de manera más particular, al de los sulfuros de alquilo o de dialquilo, en particular sulfuro de dimetilo (o dimetildisulfuro, o también DMDS), así como el de sus óxidos, y en particular el dimetilsulfóxido (o DMSO).

10 Es bien sabido que los sulfuros orgánicos presentan en general un olor fuerte, desagradable, e incluso agresivo. En particular, el DMDS presenta un olor fuerte y agresivo debido en parte a la presencia de impurezas muy olorosas y en parte a un olor a ajo, etéreo intrínseco al DMDS. Lo mismo sucede con la mayoría de los sulfuros orgánicos. De manera general, los óxidos de estos sulfuros orgánicos, en particular el DMSO, presentan un olor menos agresivo, pero no obstante, según las concentraciones en impurezas, este olor puede ser desagradable y molesto para el usuario final.

15 Este fuerte olor obstaculiza un mayor desarrollo de estos productos, por ejemplo en el caso del DMDS, en aplicaciones como la sulfuración de catalizadores o como aditivo de carga para el craqueo con vapor. Sin embargo, con respecto a otros productos que se utilizan en estas aplicaciones como los *tertio*-alquilpolisulfuros, el DMDS presenta numerosas ventajas, en particular un elevado contenido en azufre (un 68 %) y unos productos de degradación no coquizables (CH₄, H₂S). Además, en estas aplicaciones, el DMDS conduce a unos rendimientos por lo general superiores a los demás productos como los *tertio*-alquilpolisulfuros.

20 Sin embargo, estos otros productos pueden tener unos niveles de olor inferiores al del DMDS y pueden por ello hacer que se prefiera su uso en determinados casos.

Hoy en día existen numerosos procedimientos de síntesis de sulfuros orgánicos y de sus óxidos. Los que más se utilizan, y los más rentables desde un punto de vista industrial, presentan no obstante la desventaja de conducir a unos subproductos responsables de los olores desagradables de los productos finales.

25 Por ejemplo, entre los métodos de síntesis del DMDS, un método especialmente eficaz y económico es la oxidación del metilmercaptano por el azufre de acuerdo con la reacción:



Esta oxidación del metilmercaptano por el azufre, catalizada por unos agentes básicos orgánicos o inorgánicos, homogéneos o heterogéneos, de modo discontinuo o de modo continuo, se acompaña de una liberación de hidrógeno sulfurado así como de polisulfuros de dimetilo (CH₃S_xCH₃) con un rango de azufre x superior a 2.

30 Para fabricar el DMDS de acuerdo con este procedimiento con unos alto rendimiento y una producción limitada de DMPS (polisulfuros de dimetilo con un rango superior a 2), la patente EP 0 446 109, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia, describe un procedimiento de preparación que comprende dos zonas de reacción interrumpidas por una zona de desgasificación intermedia y seguidas de una zona de destilación. Aunque con buenos resultados en términos de rendimiento y de selectividad de DMDS, resulta que este procedimiento conduce a dejar en el producto final una cantidad considerable de metilmercaptano (MM, alrededor de 4.000 ppm) así como una muy baja cantidad de sulfuro de dimetilo (DMS, alrededor de 300 ppm) procedente del metilmercaptano utilizado o producido en la síntesis del DMDS.

El resultado de estas impurezas volátiles es que estas hacen que el olor del DMDS sea muy desagradable y agresivo y este fuerte olor los usuarios lo consideran una molestia importante en la manipulación de este producto.

40 Para enmascarar el olor de polisulfuros orgánicos, la patente US 5 559 271 recomienda añadir una determinada cantidad de producto enmascarador como, en particular, la vainillina o la etilvainillina. Aunque su fórmula general incluye el DMDS, esta patente se refiere de manera más particular al tratamiento de los polisulfuros pesados como, por ejemplo, el pentasulfuro de di-*terc*-nonil. La aplicación de este método al DMDS no permite enmascarar de forma eficaz su desagradable olor.

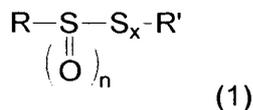
45 La patente EP 0 976 726 describe que, en el caso específico del DMDS que presenta unas cantidades reducidas de impurezas volátiles muy olorosas, como el metilmercaptano y el sulfuro de dimetilo, los agentes enmascaradores del olor más eficaces se seleccionan entre los ésteres de fórmula general R¹CO₂R² en la cual R¹ representa un radical hidrocarbonado, lineal o ramificado, eventualmente insaturado, que contiene entre 1 y 4 átomos de carbono, y R² representa un radical hidrocarbonado que contiene entre 2 y 8 átomos de carbono, lineal, ramificado o cíclico, eventualmente insaturado.

50

Las soluciones que se conocen hoy en día para enmascarar el olor de los sulfuros orgánicos y sus óxidos no son, sin embargo, plenamente satisfactorias, y se buscan constantemente enmascaradores de olor para estos productos que sean más eficaces, y en particular cuyo olor percibido por el usuario final sea el más agradable posible.

De este modo, la invención tiene como objeto, entre otros aspectos, una composición que comprende:

- 5 a) al menos un sulfuro orgánico, eventualmente en forma de óxido, de fórmula general (1):



10 en la cual R se selecciona entre un radical alquilo, lineal o ramificado, que contiene entre 1 y 4 átomos de carbono, y un radical alcenilo, lineal o ramificado, que contiene entre 2 y 4 átomos de carbono; n es igual a 0, 1 o 2; x es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2, 3 o 4, de preferencia x representa 1, 2, 3 o 4; R' se selecciona entre un radical alquilo, lineal y ramificado, que contiene entre 1 y 4 átomos de carbono, y un radical alcenileno, lineal o ramificado, que contiene entre 2 y 4 átomos de carbono o, solamente cuando n = x = 0, un átomo de hidrógeno; y

b) al menos un agente enmascarador del olor que comprende al menos un mono-éster, al menos un di- y/o tri-éster, al menos un alcohol, al menos una cetona y eventualmente al menos un terpeno.

15 De acuerdo con un modo de realización preferente, el agente enmascarador del olor comprende:

b1) entre un 1 % y un 40 % en peso de al menos un mono-éster;

b2) entre un 10 % y un 70 % en peso de al menos un di- y/o un tri-éster;

b3) entre un 1 % y un 30 % de al menos un alcohol;

20 b4) entre un 0,5 % y un 20 % de al menos una cetona de fórmula R^a-CO-R^b, en la que R^a representa una cadena hidrocarbonada que consta de entre 1 y 6 átomos de carbono, lineal o ramificado, comprendiendo eventualmente una o varias insaturación (insaturaciones) en forma de doble(s) enlace(s), y R^b representa una cadena hidrocarbonada cíclica o bien una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada eventualmente, pero de preferencia sustituida por una estructura cíclica, constando R^b de entre 6 y 12 átomos de carbono, comprendiendo eventualmente una o varias insaturación (insaturaciones) en forma de doble(s) enlace(s) y sustituyéndose eventualmente por uno o varios grupos hidroxilo; y

b5) eventualmente hasta un 20 % de al menos un terpeno.

30 En la descripción de la presente invención, los porcentajes se indican en peso, a menos que se mencione específicamente lo contrario. Los porcentajes de b1, b2, b3, b4 y b5 son unos porcentajes en peso expresados con respecto al peso total del agente enmascarador del olor b). A menos que se indique lo contrario, « ppm » significa parte por millón en peso.

35 De acuerdo con un modo de realización, el componente a) utilizado en la composición de acuerdo con la presente invención es un sulfuro orgánico, eventualmente en forma de óxido, obtenido de acuerdo con cualquier procedimiento conocido en sí mismo, o también disponible comercialmente, y de preferencia con un contenido reducido de impurezas volátiles. Estas impurezas son, por ejemplo, el metilmercaptano (MM) y el sulfuro de dimetilo (DMS) en el caso del DMDS; en lo que se refiere al DMSO, las impurezas que se encuentran con más frecuencia son, por ejemplo, el DMS, el DMDS y/o el BMTM (bis(metiltilio)metano), también conocido con el nombre de 2,4-ditiapentano).

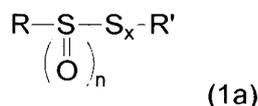
40 Cualquier método conocido por el experto en la materia destinado a eliminar, o al menos reducir, las impurezas volátiles ya mencionadas puede ser adecuado, entre los cuales se pueden citar, de manera no excluyente, la destilación, la evaporación bajo corriente de gas inerte como el nitrógeno, aire y otros.

45 En particular, las cantidades de MM y de DMS presentes en el DMDS se pueden reducir mucho de manera ventajosa mediante destilación. Este método presenta la ventaja de eliminar de manera conjunta el MM y el DMS mientras que los métodos habituales de reducción del olor se basan por lo general en la eliminación de los mercaptanos residuales mediante la reacción específica de la función mercaptano con un agente de eliminación como una base o un óxido de alceno en presencia de una base. Estos métodos no tendrían efecto en el DMS presente en el DMDS.

De acuerdo con un modo de realización preferente, las cantidades residuales de MM y DMS, tras el descabezado del DMDS, no superan las 100 ppm y 50 ppm, respectivamente, en peso con respecto al DMDS. El contenido residual de metilmercaptano (MeSH) en el DMDS no debería superar las 500 ppm en peso.

En el caso del DMSO, las cantidades de impurezas, como DMS, DMDS y/o BMTM, deben ser de manera ventajosa inferiores a 100 ppm, de preferencia inferiores a 50 ppm, de preferencia aun inferiores a 10 ppm, para cada una de las impurezas consideradas de forma separada.

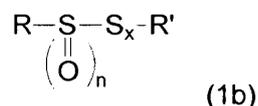
5 En un modo de realización, el componente a) de la composición de acuerdo con la presente invención responde a la fórmula (1a):



en la que R y R', idénticos o diferentes, se seleccionan entre un radical alquilo, lineal o ramificado, que contiene entre 1 y 4 átomos de carbono, y un radical alcenilo, lineal o ramificado, que contiene entre 1 y 4 átomos de carbono; n es igual a 0; y x es un número entero seleccionado entre 1, 2, 3 o 4, de preferencia 2, 3 o 4.

10 De preferencia, el componente a) de la fórmula (1a) es el DMDS.

En otro modo de realización, el componente a) de la composición de acuerdo con la presente invención responde a la fórmula (1b):



15 en la que R y R', idénticos o diferentes, se seleccionan entre un radical alquilo, lineal o ramificado, que contiene entre 1 y 4 átomos de carbono, y un radical alcenilo, lineal o ramificado, que contiene entre 1 y 4 átomos de carbono; n es igual a 0, 1 o 2; y x es igual a 0.

De preferencia, el componente a) de la fórmula (1b) es el DMSO.

20 De acuerdo con la invención, el enmascaramiento del olor del sulfuro orgánico o de los sulfuros orgánicos, y/o de sus(s) forma(s) de óxido, que responden a la fórmula (1) descrita con anterioridad, se obtiene mediante la adición a dichos sulfuros u óxidos de una composición definida anteriormente en el apartado b).

25 La presente invención presenta la ventaja de enmascarar el olor desagradable de al menos un sulfuro orgánico y/o de su(s) óxido(s), sin modificar químicamente su naturaleza. De este modo, la presente invención ofrece una composición que comprende a) una cantidad mayoritaria de al menos un sulfuro orgánico de fórmula (1) definida con anterioridad, a la cual se añade una cantidad minoritaria de una composición b) que enmascara el olor desagradable del componente a).

30 La composición con olor enmascarado de acuerdo con la presente invención se puede preparar de acuerdo con cualquier procedimiento conocido en sí mismo combinando simplemente al menos un componente a) con al menos una composición b) de enmascaramiento del olor. Se puede añadir, por ejemplo, al menos una composición b) a al menos un componente a), o viceversa, eventualmente con agitación y/o eventualmente con calentamiento. De manera más general, se puede utilizar cualquier método conocido de mezclado y/o de calentamiento.

La preparación de la composición de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo, por ejemplo, a presión atmosférica, a una temperatura comprendida entre 0 °C y 100 °C, de preferencia comprendida entre la temperatura ambiente y en torno a 80 °C. La preparación también se puede llevar a cabo bajo presión o depresión, a unas temperaturas comprendidas en los intervalos anteriores.

35 El periodo de tiempo requerido para la preparación de la composición con olor enmascarado de acuerdo con la invención varía de acuerdo con la naturaleza y la cantidad del o de los componente(s) a) y de la o de las composición (composiciones) b), pero también en función de la temperatura y de la presión seleccionadas. Por regla general, esta duración corresponde a la duración necesaria para obtener una mezcla homogénea y que produzca el efecto buscado de enmascaramiento del olor del o de los componente(s) a); está por lo general comprendida entre 40 unos segundos y unos minutos, e incluso una o varias horas.

El procedimiento de preparación mencionado anteriormente se puede realizar por lotes (procedimiento « batch ») o también en continuo.

- La composición b) se mezcla, de acuerdo con cualquier método conocido por el experto en la materia, con el componente a) en una cantidad que va de algunas ppm, por ejemplo 10 ppm, al 2 %, de preferencia de 10 ppm al 1 % en peso con respecto al peso total de la composición. La cantidad de agente enmascarador (composición b)) puede variar en grandes proporciones dentro del intervalo indicado anteriormente, según el efecto deseado, la intensidad del olor que hay que enmascarar, las cantidades residuales respectivas de las diferentes impurezas que pueden estar presentes en el (los) componente(s) definidos con anterioridad y otros aspectos.
- Cantidades de agente enmascarador inferiores a unas ppm pueden ser demasiado pequeñas para obtener el efecto deseado. Cantidades de agente enmascarador superiores a un 2 % pueden tener efectos adversos según las aplicaciones previstas para los sulfuros y/u óxidos orgánicos.
- En el caso del DMDS, por ejemplo, una de las principales ventajas de este sulfuro orgánico es el elevado contenido en azufre (un 68 %). Un contenido excesivo de agente enmascarador en la composición conduciría a reducir este porcentaje de azufre y reduciría el interés de este producto en sus principales aplicaciones.
- De preferencia, y a título de ejemplo no excluyente, el contenido en agente(s) enmascarador(es) de olor b) está comprendido entre un 0,001 % y un 0,5 % en peso con respecto al peso total de la composición, y de manera más particular comprendido entre alrededor de un 0,1 % y un 0,5 % en peso, de manera ventajosa igual a alrededor de un 0,3 %, en particular cuando el sulfuro orgánico del que se desea enmascarar el olor es el DMDS.
- También a título de ejemplo no excluyente, en el caso del DMSO, el contenido máximo en agente(s) enmascarador(es) de olor está de manera ventajosa comprendido entre un 0,001 % y un 0,2 % en peso con respecto al peso total de la composición, de preferencia comprendido entre 100 ppm y 1.000 ppm, por ejemplo alrededor de 500 ppm en peso.
- Tal y como se ha indicado con anterioridad, la composición de acuerdo con la presente invención comprende al menos una composición de agente enmascarador de olor b), comprendiendo dicho agente entre un 1 % y un 40 %, de preferencia entre un 2 % y un 35 %, de manera más preferente entre un 5 y un 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición b), de al menos un mono-éster mencionado en el apartado b1).
- Como ejemplos ilustrativos, pero no excluyentes, de mono-ésteres mencionados en el apartado b1), se pueden citar los ésteres de ácidos en C₂-C₂₀ saturados o insaturados, como los acetatos, propionatos, butiratos, metilbutiratos, pentanoatos, hexanoatos, heptanoatos, caproatos, oleatos, linoleatos, linolenatos, de etilo, de propilo, de butilo, de pentilo, de 2-metilbutilo, de iso-amilo, de hexilo, de bencilo, de feniletilo, de mentilo, de carvilo, y otros, así como sus mezclas.
- Se prefieren de manera más particular el acetato de iso-amilo, el acetato de hexilo, el butirato de 2-metilbutilo, el butirato de iso-amilo, el acetato de bencilo, el acetato de feniletilo y las mezclas de estos compuestos.
- La composición de agente enmascarador de olor b) comprende también al menos un di- y/o un tri-éster b2), en una cantidad comprendida entre un 10 % y un 70 % en peso, de preferencia entre un 15 y un 65 % en peso, de manera aun más preferente entre un 20 % y un 60 % en peso, como, de manera no excluyente, al menos un di- y/o un tri-éster seleccionado(s) entre los *orto*-ftalatos, como el *orto*-ftalato de dietilo; los citratos, como el citrato de trietilo; y los malonatos, como el malonato de dietilo.
- El agente enmascarador de olor b) comprende también entre un 1 % y un 30 %, de preferencia entre un 5 y un 25 % en peso con respecto al peso total de la composición, de al menos un alcohol b3), de manera ventajosa al menos un mono-alcohol que comprende entre 1 y 30 átomos de carbono, de preferencia entre 6 y 20 átomos de carbono, de manera aun más preferente entre 8 y 11 átomos de carbono, formando dichos átomos de carbono una cadena lineal o ramificada que consta eventualmente de una estructura cíclica con 5 o 6 eslabones, saturada, o total o parcialmente insaturada.
- Los alcoholes definidos con anterioridad son, de preferencia, monoalcoholes, llevando de preferencia la función hidroxilo un átomo de carbono sp². Hay que entender que la función hidroxilo también la puede llevar un átomo de carbono incluido dentro de una estructura cíclica tal y como se ha definido con anterioridad.
- Los alcoholes que se utilizan en el agente enmascarador de olor tal y como se han definido anteriormente se seleccionan de manera ventajosa y a título de ejemplos no excluyentes entre el mentol, el *neo*-mentol, el alcohol fenilético, el alcohol bencílico, el citronelol, el dihidromircenol, el dihidroterpineol, el dimetol, el etil-linalol, el geraniol, el linalol, el tetrahidrolinalol, el tetrahidromircenol, el nerol, y otros, así como las mezclas de dos o varios de estos.
- La cetona o las cetonas indicadas con anterioridad en el apartado b4) se seleccionan, a título de ejemplos no excluyentes, y de preferencia, entre las damasconas, las damascenonas, las iononas, las irisonas, las metiliononas,

la frambinona (nº. de CASO 5471-51-2), y otras, así como las mezclas de estas. La cantidad de cetona(s) está comprendida de manera ventajosa entre un 0,5 % y un 20 %, de preferencia entre un 1 % y un 10 % en peso con respecto al peso total de la composición

5 El agente enmascarador de olor también puede comprender eventualmente hasta un 20 %, de preferencia entre un 1 % y un 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos un terpeno.

Como ejemplos de terpenos indicados en el apartado b5), que se pueden utilizar, se pueden citar, de manera no excluyente, los terpinenos, el mirceno, el limoneno, el terpinoleno, los pinenos, el sabineno, el canfeno, y otros, las mezclas de dos o varios de estos, así como las esencias a base de terpenos, en particular las que comprenden estos ingredientes.

10 Además, el agente enmascarador de olor que se puede utilizar en el marco de la presente invención puede comprender, en cantidades minoritarias, otros agentes (fragancias) habitualmente utilizados en el campo de la perfumería, y en particular uno o varios compuestos portadores de función (funciones) aldehído y/o cetona cíclica, entre los cuales se pueden citar, de manera no excluyente, el geranial, el neral, el citronelal, la mentona, la iso-mentona, la 1,8-cineola, la ascaridola, la flavonona y sus mezclas.

15 La composición b) destinada a enmascarar el olor de los sulfuros orgánicos, tal y como se ha descrito con anterioridad, puede, llegado el caso, si fuera necesario, comprender además uno o varios aditivos que se utilizan habitualmente en este campo. Este tipo de aditivos se pueden seleccionar, por ejemplo, entre, de manera no excluyente, los disolventes, los pigmentos, los colorantes, los conservadores, los biocidas y otros.

20 Entre los disolventes, ejemplos especialmente preferentes son los alcoholes, los éteres, los ésteres y los glicoles. De manera especialmente ventajosa, el disolvente se selecciona entre el ftalato de dietilo, el etileno glicol, el propileno glicol, el di-etileno glicol, el dipropileno glicol, los poli-etileno glicoles, los polipropileno glicoles, y sus mezclas, y de manera aun más ventajosa entre el ftalato de dietilo, el dipropileno glicol, y sus mezclas.

Se debe entender que un mono-, di- o tri-éster presente en la composición b) de agente enmascarador de olor, como componente b1) y/o b2) también puede tener las funciones de los disolventes definidos con anterioridad.

25 Una composición típica de agente enmascarador de olor adaptada para los sulfuros orgánicos y sus formas de óxido, de acuerdo con la presente invención, comprende en peso:

- entre un 5 % y un 30 % en peso de al menos un mono-éster b1), seleccionado entre el acetato de iso-amilo, el metil-2-butarato de etilo, el butirato de *iso*-amilo, el acetato de feniletilo, el caproato de etilo, el acetato de bencilo, el acetato de hexilo y sus mezclas;
- 30 - entre un 20 % y un 60 % en peso de al menos un di- y/o un tri-éster b2) seleccionado(s) entre los *orto*-ftalatos, como el *orto*-ftalato de dietilo; los citratos, como el citrato de trietilo; y los malonatos, como el malonato de dietilo, y sus mezclas;
- entre un 5 % y un 25 % de al menos un alcohol, de preferencia al menos dos alcoholes, de manera aun más preferente de al menos tres alcoholes, como se ha descrito con anterioridad en el apartado b3);
- 35 - entre un 1 % y un 10 % de al menos una cetona, de preferencia al menos dos cetonas, de manera aun más preferente tres cetonas, como se ha descrito con anterioridad en el apartado b4); y
- entre un 1 % y un 10 % de al menos un, de preferencia al menos dos, de preferencia una mezcla de, terpenos mencionados anteriormente en el apartado b5).

40 Esta composición, escrita C_i de aquí en adelante en la presente memoria, está especialmente adaptada para el enmascaramiento del olor, para la mejora del olor, del DMDS. Esta misma composición C_i también se puede utilizar de manera ventajosa para enmascarar, mejorar, el olor del DMSO.

A continuación se reproduce un ejemplo representativo, pero no excluyente, de esta composición C_i , en la cual cada uno de los componentes comprende uno, varios, e incluso todos los componentes que se enumeran:

| | |
|--|---------|
| <i>Componente b1)</i> | 16,00 % |
| que comprende acetato de bencilo, acetato de hexilo, acetato de iso-amilo, acetato de feniletilo, caproato de etilo, metil-2-butarato de etilo | |
| <i>Componente b2)</i> | 50,00 % |
| que comprende malonato de dietilo, ftalato de dietilo | |
| <i>Componente b3)</i> | 20,60 % |
| que comprende alcohol fenilético, citronelol, geraniol, linalol, cis-3-hexenol | |
| <i>Componente b4)</i> | 4,50 % |
| que comprende 1-(4-hidroxifenil) butano-3-ona, alfa-irisona | |

| | |
|--|--------|
| Componente b5) | 7,00 % |
| terpenos de naranja | |
| Otros | 1,90 % |
| que comprende citral, etilmaltol, etilmetil fenilglicidato | |

Estas composiciones se dan a título de ejemplos y no tienen carácter restrictivo en cuanto a la potencial diversidad de composiciones que permite la presente invención definida por medio de las reivindicaciones adjuntas.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1: Composición a base de DMDS con olor enmascarado

5 Para caracterizar una composición de perfume que permita enmascarar, mejorar, el olor del DMDS, se ha desarrollado un procedimiento de prueba olfativa. Este procedimiento permite clasificar diferentes formulaciones de manera hedónica.

Condiciones de realización:

10 Para realizar esta prueba olfativa, se utilizan unos barriles de polietileno (PE) de 30 litros, cada uno provisto de una tapa en el cual está recortada una trampilla de alrededor de 10 cm x 10 cm, que permite que un operario (panelista) huelga los vapores que contiene el barril.

En cada uno de los barriles se coloca un cristalizador que contiene 2 hojas de papel absorbente (papel cromatográfico). En cada hoja se vierte 1 ml de la composición que hay que probar. Los barriles se conservan cerrados durante 24 horas a temperatura ambiente. La evaluación se realiza a continuación a ciegas.

15 Los panelistas, un total de 10, van a probar por turnos algunos productos por sesión (como máximo 3 productos por sesión). Empiezan oliendo el barril dentro del cual se encuentra el DMDS de referencia de este estudio, a continuación una de las composiciones que hay que probar.

20 Los panelistas asignan, según su preferencia, una nota a cada una de las composiciones que hay que probar, con respecto a la referencia que ha recibido de forma arbitraria la nota 5. Las notas que dan los panelistas van de 1 (producto más agradable) a 10 (producto más desagradable).

Preparación de las muestras de prueba:

El DMDS, sin agente enmascarador de olor, es un DMDS industrial producido por Arkema, presenta una pureza superior al 99,7 % y contiene menos de 100 ppm de metilmercaptano y menos de 50 ppm de sulfuro de dimetilo.

25 A este DMDS se le añaden 3.000 ppm de una composición de perfume que tiene la siguiente composición: un 25 % de acetato de iso-amilo, un 50 % de *orto*-ftalato de dietilo, un 15 % de butirato de 2-metilbutilo, un 10 % de acetato de bencilo como se describe en la patente EP 0 976 726. Esta muestra es la muestra de referencia para la prueba olfativa y se llama: A₁.

Al mismo DMDS industrial producido por Arkema, sin agente enmascarador de olor se añaden 3.000 ppm de la composición de perfume C₁ de acuerdo con la invención y definida con anterioridad. A esta muestra se la llama: A₂.

30 *Resultados:*

Los resultados de la prueba olfativa se reproducen en la siguiente tabla 1:

Tabla 1

| <i>Muestra que hay que probar</i> | <i>Media</i> | <i>Desviación-tipo</i> | <i>Grupo</i> |
|-----------------------------------|--------------|------------------------|--------------|
| A ₁ | 5 | 0 | A |
| A ₂ | 2,83 | 0,96 | B |

El tratamiento estadístico de estos resultados permite calcular la desviación-tipo y clasificar las muestras en dos grupos analizando la MDS (la menor diferencia significativa) que se da en esta prueba en 0,87.

35 La prueba de MDS es una prueba estadística de comparación de medias y permite determinar si las medias de 2 muestras son significativamente diferentes o no, desde un punto de vista estadístico.

En los ejemplos de la presente invención, la determinación de parámetros estadísticos utilizada se fija en un 95 %. Si las medias no son significativamente diferentes, las 2 muestras se clasifican en un mismo grupo. Si las medias son significativamente diferentes, las 2 muestras constituyen 2 grupos separados (A y B en los ejemplos ilustrativos de la invención).

- 5 Se lleva a cabo la misma operación para comparar todas las muestras, lo que permite en definitiva llegar a 1, 2 o varios grupos, cada uno constituido por muestras cuyas notas medias no son significativamente diferentes. Estos diferentes tratamientos se realizan por medio del programa FIZZ versión 2.01 (Biosystèmes, Couternon, Francia).

Existe, por lo tanto, una diferencia estadística muy significativa que indica una percepción del olor claramente más agradable de la muestra A₂ que de la muestra A₁.

10 **Ejemplo 2: Composición a base de DMSO con olor enmascarado**

Una prueba olfativa similar a la que se ha descrito en el ejemplo 1 se realiza tomando como base DMSO en lugar de DMDS.

Preparación de las muestras de prueba:

- 15 El DMSO de referencia es un DMSO industrial con una pureza igual al 99,97 % producido por Arkema, y luego se aditiva con 50 ppm de sulfuro de dimetilo (DMS). A esta muestra se la llama B₁.

Al mismo lote de DMSO aditivado con 50 ppm de sulfuro de dimetilo se le añaden 700 ppm de la composición de perfume C_i de acuerdo con la invención. A esta muestra se la llama: B₂.

Los resultados de la prueba olfativa se reproducen en la siguiente tabla 2:

Tabla 2

| <i>Muestra que hay que probar</i> | <i>Media</i> | <i>Desviación-tipo</i> | <i>Grupo</i> |
|-----------------------------------|--------------|------------------------|--------------|
| B ₁ | 5,93 | 1,33 | A |
| B ₂ | 2,75 | 1,52 | B |

- 20 Como en el ejemplo 1, el tratamiento estadístico de estos resultados permite calcular la desviación-tipo y clasificar las muestras en dos grupos analizando la MDS (la menor diferencia significativa) que se da en esta prueba en 1,01.

Existe, por lo tanto, una diferencia estadística muy significativa que indica una percepción del olor claramente más agradable de la muestra B₂ que de la muestra B₁.

Ejemplo 3: Composición a base de DMSO con olor enmascarado

- 25 El mismo DMSO industrial que el del ejemplo 2, con una pureza del 99,97 % producido por Arkema, se prueba sin añadir las 50 ppm de DMS, siguiendo la prueba olfativa descrita en el ejemplo 2. A esta muestra se la llama C₁.

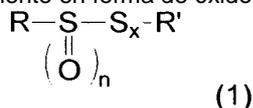
A este mismo DMSO industrial se le añaden 150 ppm de la composición de perfume C_i de acuerdo con la invención. A esta muestra se la llama: C₂.

- 30 Los resultados de la prueba olfativa en C₁ y C₂ indican que la muestra C₂ se considera estadísticamente mucho más agradable que la muestra C₁.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

a) al menos un sulfuro orgánico, eventualmente en forma de óxido, de fórmula general (1):



5 en la cual R se selecciona entre un radical alquilo, lineal o ramificado, que contiene entre 1 y 4 átomos de carbono, y un radical alcenilo, lineal o ramificado, que contiene entre 2 y 4 átomos de carbono; n es igual a 0, 1 o 2; x es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2, 3 o 4, de preferencia x representa 1, 2, 3 o 4; R' se selecciona entre un radical alquilo, lineal o ramificado, que contiene entre 1 y 4 átomos de carbono, y un radical alcenileno, lineal o ramificado, que contiene entre 2 y 4 átomos de carbono o, solamente cuando n = x = 0, un átomo de hidrógeno; y

10 b) al menos un agente enmascarador de olor que comprende al menos un mono-éster, al menos un di- y/o tri-éster, al menos un alcohol, al menos una cetona y eventualmente al menos un terpeno.

15 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el componente a) se selecciona entre el disulfuro de dimetilo y el dimetilsulfóxido.

3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la cual el agente enmascarador de olor comprende:

b1) entre un 1 % y un 40 % en peso de al menos un mono-éster;

b2) entre un 10 % y un 70 % en peso de al menos un di- y/o tri-éster;

b3) entre un 1 % y un 30 % **en peso** de al menos un alcohol;

20 b4) entre un 0,5 % y un 20 % **en peso** de al menos una cetona de fórmula R^a-CO-R^b, en la que R^a representa una cadena hidrocarbonada que consta de entre 1 y 6 átomos de carbono, lineal o ramificado, comprendiendo eventualmente una o varias insaturación (insaturaciones) en forma de doble(s) enlace(s), y R^b representa una cadena hidrocarbonada cíclica o bien una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada eventualmente, pero de preferencia sustituida por una estructura cíclica, constanding R^b de entre 6 y 12 átomos de carbono, comprendiendo eventualmente una o varias insaturación (insaturaciones) en forma de doble(s) enlace(s) y sustituyéndose eventualmente por uno o varios grupos hidroxilo; y

25 b5) eventualmente hasta un 20 % en peso de al menos un terpeno.

30 4. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la cual el agente enmascarador de olor b) comprende entre un 1 % y un 40 %, de preferencia entre un 2 % y un 35 %, de manera más preferente entre un 5 % y un 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos un mono-éster b1), seleccionado entre los ésteres de ácidos en C₂-C₂₀ saturados o insaturados, como los acetatos, propionatos, butiratos, metilbutiratos, pentanoatos, hexanoatos, heptanoatos, caproatos, oleatos, linoleatos, linolenatos, de etilo, de propilo, de butilo, de pentilo, de 2-metilbutilo, de iso-amilo, de hexilo, de bencilo, de feniletilo, de mentilo, de carvilo, y otros, así como sus mezclas.

35 5. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la cual el agente enmascarador de olor b) comprende al menos un di- y/o tri-éster b2), en una cantidad comprendida entre un 10 % y un 70 % en peso, de preferencia entre un 15 % y un 65 % en peso, de manera aun más preferente entre un 20 % y un 60 % en peso, seleccionado(s) entre los *orto*-ftalatos, (de preferencia el *orto*-ftalato de dietilo), los citratos (de preferencia el citrato de trietilo) y los malonatos (de preferencia el malonato de dietilo).

40 6. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la cual el agente enmascarador de olor b) comprende entre un 1 % y un 30 %, de preferencia entre un 5 % y un 25 % en peso con respecto al peso total de la composición b), de al menos un alcohol b3), de manera ventajosa al menos un mono-alcohol que comprende entre 1 y 30 átomos de carbono, de preferencia entre 6 y 20 átomos de carbono, de manera aun más preferente entre 8 y 11 átomos de carbono, formando dichos átomos de carbono una cadena lineal o ramificada que consta eventualmente de una estructura cíclica con 5 o 6 eslabones, saturada, o total o parcialmente insaturada.

45 7. Composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la cual el alcohol se selecciona entre el mentol, el neo-mentol, el alcohol fenilético, el alcohol bencílico, el citranelol, el dihidromircenol, el dihidroterpineol, el dimetol, el etil-linalol, el geraniol, el linalol, el tetrahidrolinalol, el tetrahidromircenol, el nerol, así como las mezclas de dos o varios de estos.

50 8. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la cual el agente enmascarador de olor b) comprende entre un 0,5 % y un 20 %, de preferencia entre un 1 % y un 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición b), de al menos una cetona b4) seleccionada(s) entre las damasconas, las damascenonas, las iononas, las irisonas, las metiliononas, y la frambinona, así como las mezclas de estas.

- 5 9. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la cual el agente enmascarador de olor b) comprende eventualmente hasta un 20 %, de preferencia entre un 1 % y un 10 % en peso con respecto al peso total de la composición, de al menos un terpeno b5), seleccionado(s) entre los terpinenos, el mirceno, el limoneno, el terpinoleno, los pinenos, el sabineno, el canfeno, las mezclas de dos o varios de estos, así como las esencias a base de terpenos, en particular las que comprenden estos ingredientes.
- 10 10. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual el agente enmascarador de olor comprende en peso:
- 10 - entre un 5 % y un 30 % en peso de al menos un mono-éster b1), seleccionado entre el acetato de *iso*-amilo, el metil-2-butilato de etilo, el butirato de *iso*-amilo, el acetato de feniletilo, el caproato de etilo, el acetato de bencilo, el acetato de hexilo y sus mezclas;
- 15 - entre un 20 % y un 60 % en peso de al menos un di- y/o tri-éster b2) seleccionado(s) entre los *orto*-ftalatos, (de preferencia el *orto*-ftalato de dietilo), los citratos (de preferencia el citrato de trietilo) y los malonatos (de preferencia el malonato de dietilo), y sus mezclas;
- 15 - entre un 5 % y un 25 % **en peso** de al menos un alcohol, de preferencia de al menos dos alcoholes, de manera aun más preferente de al menos tres alcoholes b3);
- 15 - entre un 1 % y un 10 % **en peso** de al menos una cetona, de preferencia de al menos dos cetonas, de manera aun más preferente de al menos tres cetonas b4); y
- 20 - entre un 1 % y un 10 % **en peso** de al menos un, de preferencia de al menos dos, de preferencia de una mezcla de terpenos b5).
- 25 11. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual el agente enmascarador b) está presente en una cantidad que va de 10 ppm al 2%, de preferencia de 10 ppm al 1 % en peso con respecto al peso total de la composición.
- 30 12. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual el sulfuro orgánico a) es el disulfuro de dimetilo y la cantidad de agente enmascarador de olor b) está comprendida entre un 0,001 % y un 0,5 % en peso con respecto al peso total de la composición, y de manera más particular comprendida entre un 0,1 % y un 0,5 % en peso, de manera ventajosa igual a un 0,3%.
- 35 13. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la cual el sulfuro orgánico a) es el dimetilsulfóxido y la cantidad de agente enmascarador de olor b) está comprendida entre un 0,001 % y un 0,2 % en peso con respecto al peso total de la composición, de preferencia comprendida entre 100 ppm y 1.000 ppm, por ejemplo 500 ppm en peso.