



(11)

EP 1 529 093 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.05.2007 Patentblatt 2007/20

(21) Anmeldenummer: **03784163.2**

(22) Anmeldetag: 02.08.2003

(51) Int Cl.:
C10L 3/00 (2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/008597

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/015040 (19.02.2004 Gazette 2004/08)

(54) GASODORIERUNG MIT PHENOLEN UND/ODER PHENOLETHERN

GAS ODORISATION USING PHENOLS AND/OR PHENOL ETHERS

ODORISATION DU GAZ AVEC DES PHENOLS ET/OU DES ETHERS DE PHENOL

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

- KAESLER, Heribert
44797 Bochum (DE)

(30) Priorität: 05.08.2002 DE 10235756

(74) Vertreter: Eisenführ, Speiser & Partner
Patentanwälte Rechtsanwälte
Postfach 10 60 78
28060 Bremen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung
11.05.2005 Patentblatt 2005/19

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 19 837 066 **US-A- 3 509 054**
US-A- 4 487 613

(73) Patentinhaber:

- Symrise GmbH & Co. KG
37603 Holzminden (DE)
 - Ruhrgas AG
45138 Essen (DE)

(72) Erfinder:

- **MANSFELD, Gerd**
37632 Eschershausen (DE)
 - **EILERS, Jörg**
37619 Hehlen (DE)
 - **BERTRAM, Heinz-Jürgen**
37603 Holzminden (DE)
 - **WOLF, Florian**
20457 Hamburg-Hafencity (DE)

- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 024 (C-043), 13. Februar 1981 (1981-02-13) & JP 55 149391 A (RIKEN KORYO KOGYO KK), 20. November 1980 (1980-11-20)
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 159 (C-030), 6. November 1980 (1980-11-06) & JP 55 104393 A (NIPPON ZEON CO LTD), 9. August 1980 (1980-08-09) in der Anmeldung erwähnt
- KNIEBES D V: "Properties of the human olfactory system" IGT "ODORIZATION III" SYMPOSIUM (1992) PROCEEDINGS 59-72 (1993), XP008024485 Fuel Gas Sciences

EP 1 529 093 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Mischungen enthaltend Acrylsäurealkylester und/oder Methacrylsäurealkylester und Phenole und/oder Phenoether zur Odorierung von Erdgas, ein Verfahren zur Odorierung von Erdgas und Erdgas enthaltend diese Mischungen.

[0002] Die früher zur öffentlichen Gasversorgung verwendeten Stadt- und Kokereigase enthielten intensiv riechende Komponenten und besaßen deshalb einen starken Eigengeruch, so dass austretendes Gas leicht wahrgenommen werden konnte.

[0003] Unter Gasodorierung versteht man den Zusatz geruchsintensiver, als Warn- oder Alarmstoffe wirkender Substanzen (Odoriermittel), zu ansonsten geruchlosen Gasen.

[0004] Erdgas besteht hauptsächlich aus Methan (typische Methangehalte liegen im Bereich 50 bis 99 Gew.%, meist im Bereich 60 bis 90 Gew.%) und kann, je nach Herkunft, daneben unterschiedliche Anteile an Ethan, Propan und höhermolekularen Kohlenwasserstoffen enthalten.

[0005] Auf Grund seines hohen Reinheitsgrades ist das heute im öffentlichen Netz verwendete, üblicherweise aus Erdgas gewonnene, Gas an sich nahezu geruchslos.

[0006] Wenn Leckagen nicht rechtzeitig bemerkt werden, bauen sich schnell explosionsfähige Gas/Luft-Gemische mit hohem Gefahrenpotenzial auf.

[0007] Aus Sicherheitsgründen wird Gas deswegen durch Zusatz von geruchsintensiven Stoffen odorisiert. So ist in Deutschland beispielsweise vorgeschrieben, dass alle Gase, welche keinen ausreichenden Eigengeruch besitzen und in der öffentlichen Gasversorgung verteilt werden, nach dem DVGW-Arbeitsblatt G 280 odoriert werden (DVGW = Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.). Diese Odoriermittel sind auch noch in großer Verdünnung wahrnehmbar und rufen auf Grund ihres außergewöhnlich unangenehmen Geruchs wunschgemäß eine Alarmassoziation beim Menschen hervor. In Deutschland werden zurzeit etwa 90 % des Brauchgases mit Tetrahydrothiophen (THT) odorisiert (12 - 25 mg / m³); daneben ist auch noch die Odorierung mit Mercaptanen oder Thioethern üblich.

[0008] Es kann sinnvoll sein, dem Gas über einen längeren Zeitraum eine höhere Odoriermittelmenge zuzusetzen. Bei der sogenannten Stoßodorierung wird dem Gas, im Vergleich zur üblichen Odorierung, eine bis zu dreifache Menge an Odoriermittel zugeführt. Die Stoßodorierung wird beispielsweise bei Inbetriebnahme neuer Netze oder Leitungsschnitte zur schnelleren Erreichung der Mindest-Odoriermittelkonzentration angewendet oder auch um kleine Undichtigkeiten an der Gasinstallation festzustellen.

[0009] THT und Mercaptane sind für eine zuverlässige Odorierung von Gas hervorragend geeignet. Im Zuge eines sensibleren Umgangs mit der Umwelt ist jedoch zu beachten, dass bei der Verbrennung derart odorierter Gase Schwefeloxide als Verbrennungsprodukte anfallen - landesweit einige hundert Tonnen pro Jahr.

[0010] Da eine Reduzierung oder Vermeidung von Schwefelverbindungen angestrebt wird, wurden bereits Versuche unternommen, schwefelfreie Odoriermittel zu entwickeln.

[0011] JP-B-51-007481 erwähnt, dass Acrylsäurealkylester wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Butylacrylat bekanntmaßen schwache Odoreigenschaften für Brenngase aufweisen und diesbezüglich praktisch keine Bedeutung haben. Das Dokument beschreibt und beansprucht Allylacrylat als wirksame Odorierkomponente.

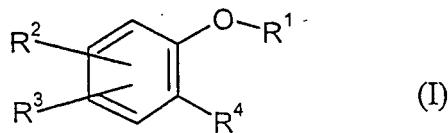
[0012] In JP-A-55-104393 ist beschrieben, dass Odoriermittel enthaltend ein Alkin und mindestens 2 Verbindungen gewählt aus einer Gruppe, welche aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Methymethacrylat, Allylmethacrylat, Ethylpropionat, Methyl-n-butyrat, Methyl-iso-butyrat und Prenylacrylat besteht, sowie gegebenenfalls tert.-Butylmercaptan, zur Odorierung von Brenngasen geeignet sind.

[0013] In JP-B-51-034841 wurden "Odor-Schwellenwerte" diverser Stoffe ermittelt, wobei n-Valeriansäure, n-Buttersäure, Isobutyraldehyd und verschiedene Methylamine niedrige geruchliche "Odor-Schwellenwerte" aufwiesen. Trotzdem zeigte sich, dass Ethylacrylat oder n-Valeriansäure alleine eingesetzt, auf Grund ihrer geruchlichen Eigenschaften, nicht ausreichend odorierend wirken. Die optimierte Mischung umfasste Ethylacrylat, n-Valeriansäure und Triethylamin, wobei diese Mischung gleiche Gewichtsteile an n-Valeriansäure und Triethylamin sowie 30 bis 80 Gew.% Ethylacrylat enthielt.

[0014] In DE-A 19837066 wurde das Problem der schwefelfreien Gasodorierung mittels Mischungen enthaltend mindestens einen Acrylsäure-C₁-C₁₂-alkylester und eine Stickstoffverbindung mit einem Siedepunkt im Bereich 90 bis 210°C und einem Molekulargewicht von 80 bis 160 gelöst, wobei Mischungen enthaltend mindestens zwei verschiedene Acrylsäurealkylester, bevorzugt sind. Als besonders geeignete Stickstoffverbindungen werden alkylsubstituierte 1,4-Pyrazine beschrieben.

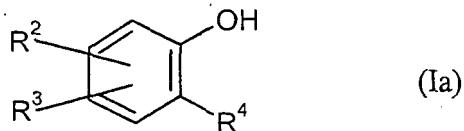
[0015] Es wurden alternative schwefelfreie Odoriermittel zur Odorierung von Erdgas bzw. hauptsächlich aus Methan bestehenden Brenngasen gesucht.

[0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Mischungen enthaltend mindestens einen Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester oder mindestens einen Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester, mindestens eine Verbindung der Formel (I)



wobei

- 10 R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet;
- R² bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Acylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeuten;
- 15 oder wahlweise R¹ und R⁴ zusammen einen insgesamt 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls mit Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, dessen Ringglieder aus Kohlenstoffatomen und Stickstoffatomen bestehen, wobei R¹ und R⁴ zusammen mindestens ein Kohlenstoffatom und höchstens zwei Stickstoffatome als Ringglieder aufweisen;
- 20 sowie gegebenenfalls ein Antioxidans, zur Odorierung von Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%.
- [0017] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Odorierung von Brenngasen mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-% mit den erfindungsgemäßen Mischungen.
- [0018] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Brenngase mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-% enthaltend die erfindungsgemäßen Mischungen.
- [0019] Die erfindungsgemäßen Mischungen (Odoriermittel) sind hervorragende Alternativen zu bekannten schwefelfreien Odoriermitteln.
- [0020] Bei den Alkyl- oder Alkenylgruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen kann es sich um Methyl-, Ethyl-, Ethenyl-, n-Propyl-, 1-Propen-1-yl-, 2-Propen-1-yl-, 2-Propyl-, 1-Propen-2-yl-, n-Butyl-, 1-Butenyl-, 2-Butenyl-, 3-Butenyl-, sec.-Butyl-, 1-Ethylethenyl-, 1-Methyl-1-propenyl-, 1-Methyl-2-propenyl-, 1,3-Butadien-1-yl-, 1,3-Butadien-2-yl-, 1-Methylen-3-butenyl-, 2-Methylpropyl-, 2-Methyl-1-propenyl-, 2-Methyl-2-propenyl-, 1,1-Dimethylethyl-, n-Pentyl-, 1-Pentenyl-, 2-Pentenyl-, 3-Pentenyl-, 4-Pentenyl-, 1,3-Pentadienyl-, 2,4-Pentadienyl-, 1-Methylbutyl-, 1-Methyl-1-butenyl-, 1-Methyl-1,3-butadienyl-, 1-Methyl-2-butenyl-, 1-Methyl-3-butenyl-, 1-Methylenbutyl-, 1-Methylen-2-butenyl-, 2-Methylbutyl-, 2-Methyl-1-butenyl-, 2-Methyl-1,3-butadienyl-, 2-Methyl-2-butenyl-, 2-Methylenbutyl-, 2-Methylen-3-butenyl-, 3-Methylbutyl-, 3-Methyl-1-butenyl-, 3-Methyl-1,3-butadienyl-, 3-Methyl-2-butenyl-, 3-Methyl-3-butenyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, 1,1-Dimethyl-2-propenyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 2,3-Dimethylpropyl-, 2,3-Dimethyl-1-propenyl-, 2,3-Dimethyl-2-propenyl-, 2-Methylen-3-methylpropyl-, 2-Methylen-3-methyl-2-propenyl-, 1-Ethylpropyl-, 1-Ethyl-1-propenyl-, 1-Ethenyl-1-propenyl-, 1-Ethyl-2-propenyl-, 1-Ethylen-2-propenylgruppen handeln.
- [0021] Bei den Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen kann es sich um Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, iso-Propoxy-, n-Butoxy-, sek.-Butoxy-, iso-Butoxy- oder tert.-Butoxygruppen handeln.
- [0022] Vorteilhaft sind Verbindung der Formel (I), wobei
- R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet;
- 45 R² bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Acylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten;
- 50 oder wahlweise R¹ und R⁴ zusammen einen insgesamt 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls mit Alkoxygruppen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkenylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, dessen Ringglieder aus Kohlenstoffatomen und Stickstoffatomen bestehen, wobei R¹ und R⁴ zusammen mindestens ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom als Ringglieder aufweisen.
- [0023] Vorteilhaft sind Verbindung der Formel (I), die höchstens 2 Alkylgruppen, höchstens 2 Alkenylgruppen, höchstens 2 Acylgruppen oder höchstens 2 Alkoxygruppen enthalten.
- 55 [0024] Die erfindungsgemäß bevorzugten Verbindungen der Formel (I) sind bei 25°C und 1013 mbar flüssig. Diese Flüssigkeiten können auch hochviskos oder ölig sein.
- [0025] Besonders vorteilhafte Verbindungen sind Phenole und entsprechen der Formel (Ia):

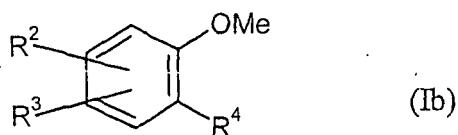


wobei

- 10 R² bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy, Isopropoxy, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeuten.

15 [0026] Besonders bevorzugt sind neben meta- oder para-Phenolen insbesondere ortho-Phenole sowie 2,3-, 2,4-, 2,5- bzw. 2,6-substituierte Phenole.

[0027] Vorteilhafte Verbindungen sind Anisole und entsprechen der Formel (Ib):



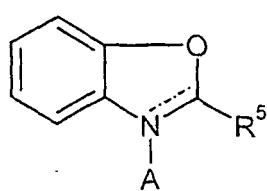
25

wobei

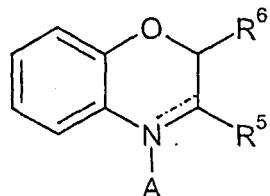
- 30 R² bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy, Isopropoxy, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeuten.

35 [0028] Bevorzugt sind neben monosubstituierten meta- oder para-Anisolen insbesondere ortho-Anisole, sowie 2,3-, 2,4-, 2,5- bzw. 2,6-disubstituierte Anisole.

[0029] Weitere vorteilhafte Verbindungen entsprechen der Formel (Ic) und (Id):



45 (Ic)



(Id)

wobei

- 50 R⁵ Wasserstoff, Acetyl, Propionyl, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeutet;

- 55 R⁶ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeutet;

- A Wasserstoff, Methyl oder ein freies Elektronenpaar bedeutet und

das Symbol "—" eine Einfach- oder Doppelbindung bedeutet.

[0030] Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Ic), insbesondere solche, bei denen das Symbol "—" eine Doppelbindung bedeutet.

[0031] Die Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-iso-propylester, Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure-iso-butylester, Acrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäure-n-pentylester, Acrylsäure-iso-pentylester und Acrylsäure-n-hexylester.

[0032] Bevorzugt sind Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester, insbesondere Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-iso-propylester, Acrylsäure-n-butylester und Acrylsäure-iso-butylester. Ganz besonders bevorzugte Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester sind Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester und Acrylsäure-n-butylester.

[0033] Die Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe umfassend Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäure-n-propylester, Methacrylsäure-iso-propylester, Methacrylsäure-n-butylester, Methacrylsäure-iso-butylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Methacrylsäure-n-pentylester, Methacrylsäure-iso-pentylester und Methacrylsäure-n-hexylester.

[0034] Bevorzugt sind Methacrylsäure-C₁-C₄-alkylester, insbesondere Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäure-n-propylester, Methacrylsäure-iso-propylester, Methacrylsäure-n-butylester und Methacrylsäure-iso-butylester. Ganz besonders bevorzugte Methacrylsäure-C₁-C₄-alkylester sind Methacrylsäuremethylester und Methacrylsäureethylester.

[0035] Bevorzugte Odoriermittel enthalten mindestens 2 oder mindestens 3 Acrylsäurealkylester, mindestens 2 oder mindestens 3 Methacrylsäurealkylester oder mindestens einen Acrylsäurealkylester und mindestens einen Methacrylsäurealkylester.

[0036] Besonders bevorzugte Odoriermittel enthalten mindestens 2 oder mindestens 3 Acrylsäurealkylester. Die Acryl-Atmischungen enthalten den niedermolekularen Acrylsäurealkylester und den höhermolekularen Acrylsäurealkylester bevorzugt im Gewichtsverhältnis von 9:1 bis 1:9, vorzugsweise von 7:3 bis 3:7.

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Odoriermittel nebeneinander mindestens zwei Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester, ganz bevorzugt Acrylsäuremethyl- und -ethylester.

[0038] Die Verbindungen der Formel (I) können in den erfindungsgemäßen Mischungen in Mengen von 1 bis 100, vorzugsweise 10 bis 100, insbesondere 20 bis 50 Gewichtsteilen pro 1000 Gewichtsteile Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester und/oder Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester eingesetzt werden.

[0039] Dem erfindungsgemäßen Odoriermittel können beispielsweise zur Stabilitätserhöhung gängige Antioxidantien zugesetzt werden. Beispielhaft sollen genannt werden Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin E, Vitamin E - acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin A - palmitat) phenolische Benzylamine, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Sorbinsäure, Hexamethylentetramin, tert.-Butylhydroxytoluol, tert.-Butylhydroxyanisol, α -Hydroxysäuren (z.B. Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Hydrochinonmonomethylether. Bevorzugte Antioxidantien sind tert.-Butylhydroxytoluol (BHT, Jonol), tert.-Butylhydroxyanisol, Hydrochinonmonomethylether und α -Tocopherol.

[0040] Es können einem Odoriermittel auch mehrere Antioxidantien zugesetzt werden. Vorteilhafterweise enthalten die Odoriermittel ein, zwei oder drei Antioxidantien, bevorzugt sind ein oder zwei Antioxidantien.

[0041] Die Antioxidantien werden bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2, speziell 0,1 bis 1 Gewichtsteilen pro 1000 Gewichtsteile Acrylsäurealkylester und/oder Methacrylsäureester eingesetzt.

[0042] Die Gesamtmenge an Antioxidantien im Odoriermittel liegt üblicherweise im Bereich 0,001 - 1 Gew.%, bevorzugt im Bereich 0,01 - 0,5 Gew.%, besonders bevorzugt im Bereich 0,05 - 0,25 Gew.%.

[0043] Die Menge an Odoriermittel bezogen auf das zu odorierende Gas liegt typischerweise im Bereich 5 - 100 mg/m³, bevorzugt 5 - 50 mg/m³, besonders bevorzugt 10 - 40 mg/m³ und ganz besonders bevorzugt 12 - 30 mg/m³.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

[0044] Sofern nicht anders angegeben beziehen sich alle Angaben auf das Gewicht.

Verwendete Abkürzungen:

[0045] Me-Ac: Methylacrylat; Et-Ac: Ethylacrylat; Bu-Ac: n-Butylacrylat; Me-Me: Methylmethacrylat; Et-Me: Ethylmethacrylat; Bu-Me: n-Butylmethacrylat; BHT: tert.-Butylhydroxytoluol; BHA: tert.-Butylhydroxyanisol; Hydr: Hydrochinonmonomethylether

Beispiel 1

[0046] Die erfindungsgemäßen Odoriermittel wurden in Konzentrationen von 10, 25 und 50 mg/m³ Erdgas (Methan-

Gehalt: 85 Gew.-%) geruchlich bezüglich ihres Wamgeruchs und ihrer Warnintensität gegen unodoriertes Erdgas (Blindwert) bewertet. Diese Konzentrationen entsprechen den typischen Konzentrationen an Odoriermittel im Erdgas bei üblichen Bedingungen bzw. bei Stoßodorierung.

[0047] Die Versuchsdurchführung erfolgte bei Raumtemperatur (etwa 20°C) derart, dass in einen Gasstrom in einem Rohr das Odoriermittel eindosiert wird. Am Ende dieses 2 m langen Rohres (innerhalb des Rohres erfolgt die Homogenisierung) wird das austretende odorierte Gas von einer Gruppe geschulter Prüfer (8 bis 12 Personen) geruchlich bewertet. Die Bewertung erfolgte auf einer Skala von 1 (sehr schwach / sehr wenig warnend) bis 10 (sehr stark / sehr warnend), die angegebenen Werte sind Mittelwerte. Dem Industriestandard THT wurde dabei der Wert 10 gegeben.

[0048] Die Ergebnisse waren für die 3 untersuchten Konzentrationen (10, 25 und 50 mg/m³ Gas) weitgehend gleich.
10 Tabelle 1 zeigt Referenzen und erfundungsgemäße Mischungen im Vergleich.

Tabelle 1:

Stoff(e)	Stoff(e)	Me-Ac	Et-Ac	Bewertung
THT	100	-	-	10
Acrylsäureethylester		-	100	6
2-Methoxyphenol	5	35	60	9
2-Isopropylphenol	5	35	60	9
2-Ethylphenol	5	35	60	9

25	2-Methyl-5-isopropylphenol	5	35	60	8,5
	2-Methoxy-4-methylphenol	5	35	60	8,5
	Anisol	5	35	60	8,5
30	2-Methylanisol	5	35	60	9
	4-Allylanisol	5	35	60	9
	2-Methylbenzoxazol	5	35	60	9

Beispiel 2

[0049] Tabelle 2 zeigt die Bewertungen für Phenole der Formel (Ia), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Tabelle 2:

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	Bu-Ac	Bewertung
2-Methoxyphenol	3	37	60	-	8,5
2-Methoxyphenol	3	97	-	-	8,5
3-Methylphenol	3	20	70	17	7,5
2-Ethylphenol	3	37	60	-	8,5
2-Ethylphenol	3	17	50	30	8
2-Isopropylphenol	3	37	60	-	8,5
2-tert.-Butylphenol	3	37	60	-	8,5
2-Methyl-5-isopropylphenol	3	37	60	-	8
2-Methyl-5-isopropylphenol	3	27	60	10	8
2-Methoxy-4-methylphenol	3	37	60	-	8,5
2-Methoxy-4-methylphenol	3	-	97	-	8,5
2-tert.-Butyl-4-methylphenol	3	37	60	-	8

(fortgesetzt)

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	Bu-Ac	Bewertung
2,6-Diisopropylphenol	3	37	60	-	7,5

5

Beispiel 3

10

[0050] Tabelle 3 zeigt die Bewertungen für Anisole der Formel (Ib), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Tabelle 3:

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	Bu-Ac	Bewertung
Anisol	3	37	60	-	8,5
Anisol	3	97	-	-	8
2-Methylanisol	3	37	60	-	8,5
4-Allylanisol	3	37	60	-	8,5
4-Methylanisol	3	37	60	-	8,5
2-Methylanisol	3	17	50	30	7,5
2-Methylanisol	3	-	97	-	8
4-Methylanisol	3	27	60	10	8
4-Allylanisol	3	10	60	27	7,5

15

20

25

Beispiel 4

30

[0051] Tabelle 4 zeigt die Bewertungen für Verbindungen der Formel (Ic), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Tabelle 4:

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	Bu-Ac	Bewertung
2-Methylbenzoxazol	3	37	60	-	8,5
2-Methylbenzoxazol	3	45	30	22	7,5
2-Ethylbenzoxazol	3	37	60	-	8
2-Acetylbenzoxazol	3	37	60	-	7,5

35

40

Beispiel 5

45

[0052] Tabelle 5 zeigt zum Vergleich Bewertungen für Phenole und Phenolether, die nicht im Sinne der Erfindung sind, die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Tabelle 5:

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	Bewertung
4-Aminophenol	3	37	60	3
3-Nitroanisol	3	37	60	4
5-Amino-2-methoxyphenol	3	37	60	3
2-Cyclohexylphenol	3	37	60	5
2,6-Dimethyl-4-nitrophenol	3	37	60	2

50

55

(fortgesetzt)

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	Bewertung
4-Phenoxyphenol	3	37	60	3

5

Beispiel 6

[0053] Tabelle 6 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel mit Acrylaten enthaltend Antioxidantien.

10

Tabelle 6:

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	Bu-Ac	BHT	BHA	Hydr
2-Methoxyphenol	3	60	36,9	-	0,1.	-	-
2-Methoxyphenol	3	37	59,9	-	-	-	0,1
3-Methylphenol	3	20	46,9	30	-	0,1	-
2-Ethylphenol	3	40	40	16,8	-	0,1	0,1
2-Ethylphenol	3	-	96,9	-	-	0,1	-
2-Isopropylphenol	3	40	56,9	-	0,1	-	-
2-tert-Butylphenol	3	39,9	.37	20	-	0,1	-
2-Methyl-5-isopropylphenol	4	39,9	46	10	0,1	-	-
2-Methoxy-4-methylphenol	3	30	66,8	-	-	-	0,2
Anisol	3	96,9	-	-	0,1	-	-
2-Methylanisol	3,5	20	76,3	-	0,1	0,1	-
4-Allylanisol	2,5	35	40	22,4	0,1	-	-
4-Methylanisol	3	66,9	20	10	0,1	-	-
2-Methylbenzoxazol	3	47	49,9	-	-	0,1	-
2-Methylbenzoxazol	3	96,9	-	-	-	-	0,1

35

Beispiel 7

[0054] Tabelle 7 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel mit Methacrylaten enthaltend Antioxidantien.

40

Tabelle 7:

Stoff	Stoff	Me-Me	Et-Me	Bu-Me	BHT	BHA	Hydr
2-Methoxyphenol	3	60	36,9	-	0,1	-	-
2-Methoxyphenol	3	96,9	-	-	0,1	-	-
3-Methylphenol	3	37	59,9	-	-	-	0,1
2-Ethylphenol	3	20	46,9	30	-	0,1	-
2-Ethylphenol	3	40	40	16,8	-	0,1	0,1
2-Isopropylphenol	3	-	96,9	-	0,1	-	-
2-tert-Butylphenol	3	40	56,9	-	0,1	-	-
2-Methyl-5-isopropylphenol	4	39,9	46	10	0,1	-	-
2-Methoxy-4-methylphenol	3	96,9	-	-	-	0,1	-
Anisol	3	39,9	37	20	-	0,1	-
2-Methylanisol	3	30	66,8	-	-	-	0,2

45

50

55

(fortgesetzt)

	Stoff	Stoff	Me-Me	Et-Me	Bu-Me	BHT	BHA	Hydr
5	4-Allylanisol	3,5	20	76,3	-	0,1	0,1	-
	4-Methylanisol	2,5	35	40	22,4	0,1	-	-
	2-Methylbenzoxazol	3	96,9	-	-	-	0,1	-
	2-Methylbenzoxazol	3	66,9	20	10	0,1	-	-
10	2-Methylbenzoxazol	3	47	49,9	-	-	0,1	-

Beispiel 8

[0055] Tabelle 8 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel enthaltend Mischungen von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und Antioxidantien.

Tabelle 8:

	Stoffe	Stoffe	Me-Ac	Et-Ac	Me-Me	BHT
20	2-Methoxyphenol / Anisol (1:1)	4	36	59,9	-	0,1
	2-Methoxyphenol / 2-Ethylphenol (1:2)	3	37	59,9	-	0,1
	2-tert-Butylphenol / 4-Allylanisol (1:1)	3	96,9	-	-	0,1
	3-Methylphenol / Anisol (1:2)	3	45	39,8	12	0,2
25	2-Methylbenzoxazol / 2-Ethylphenol (2:1)	3	37	59,9	-	0,1
	2-Methylanisol / 2-Methoxyphenol (2:3)	3	20	59,9	17	0,1
	2-Isopropylphenol / 2-Methoxyphenol (1:1)	3	34,9	35	27	0,1

Beispiel 9

[0056] Tabelle 9 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel mit Acrylaten und Methacrylaten enthaltend 0,1 Gewichtsanteile Antioxidantien (BHT oder BHA).

Tabelle 9:

	Stoff	Stoff	Me-Me	Et-Me	Me-Me	Et-Me
40	2-Methoxyphenol	3	30	36,9	15	15
	2-Methoxyphenol	3	20	59,9	17	-
	3-Methylphenol	. 3	30	20	20	26,9
	2-Ethylphenol	3	40	40	16,9	-
45	2-Ethylphenol	3	20	56,9	-	20
	2-Isopropylphenol	4	39,9	40	16	-
	2-tert-Butylphenol	3	39,9	27	30	-
	2-Methyl-5-isopropylphenol	3	30	20	36,9	10
50	2-Methoxy-4-methylphenol	3,5	20	36,4	20	20
	Anisol	2,5	35	30	22,4	10
	2-Methylanisol	3	56,9	20	10	10
	4-Allylanisol	3	30	41,9	5	20
55	4-Methylanisol	3	30	20	20	26,9
	2-Methylbenzoxazol	3	30	41,9	5	20

(fortgesetzt)

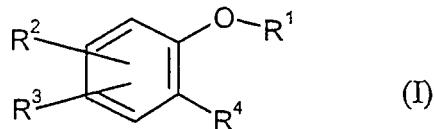
Stoff	Stoff	Me-Me	Et-Me	Me-Me	Et-Me
2-Methylbenzoxazol	3	20	56,9	-	20

5

Patentansprüche

- 10 1. Verwendung von Mischungen enthaltend mindestens einen Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester oder mindestens einen Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester, mindestens eine Verbindung der Formel (I)

15



20

wobei

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet;

R² bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Acylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeuten;

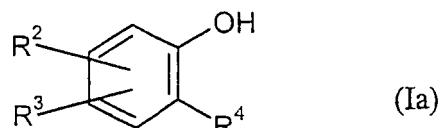
25

oder wahlweise R¹ und R⁴ zusammen einen insgesamt 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls mit Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, dessen Ringglieder aus Kohlenstoffatomen und Stickstoffatomen bestehen, wobei R¹ und R⁴ zusammen mindestens ein Kohlenstoffatom und höchstens zwei Stickstoffatome als Ringglieder aufweisen; sowie gegebenenfalls ein Antioxidans zur Odorierung von Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%.

30

- 35 2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindungen der Formel (I) ausgewählt sind aus Verbindungen der Formel (Ia)

40



45

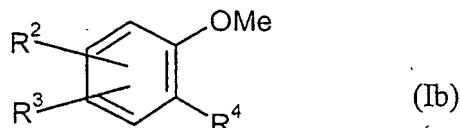
wobei

R² bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy, Isopropoxy, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeuten.

50

3. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindungen der Formel (I) ausgewählt sind aus Verbindungen der Formel (Ib)

55

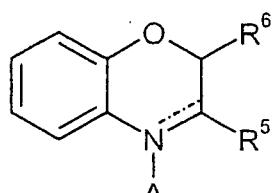
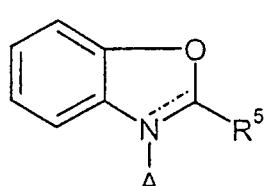


10 wobei

R² bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy, Isopropoxy, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeuten.

- 15
4. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindungen der Formel (I) ausgewählt sind aus Verbindungen der Formel (Ic) oder (Id)

20



25

30

wobei

R⁵ Wasserstoff, Acetyl, Propionyl, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeutet;

R⁶ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeutet;

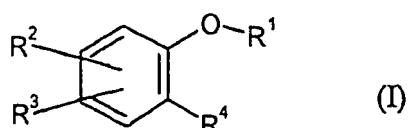
A Wasserstoff, Methyl oder ein freies Elektronenpaar bedeutet und

- 40 das Symbol "—" eine Einfach- oder Doppelbindung bedeutet.
- 45
5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindungen der Formel (I) bei 25°C und 1013 mbar flüssig sind.
6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester gewählt werden aus Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-iso-propylester, Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure-iso-butylester, Acrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäure-n-pentylester, Acrylsäure-iso-pentylester, Acrylsäure-n-hexylester.
- 50
7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester gewählt werden aus Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäure-n-propylester, Methacrylsäure-iso-propylester, Methacrylsäure-n-butylester, Methacrylsäure-iso-butylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Methacrylsäure-n-pentylester, Methacrylsäure-iso-pentylester und Methacrylsäure-n-hexylester.
- 55
8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischungen mindestens zwei Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester enthalten.

9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischungen die Verbindungen der Formel (I) mit einem Gewichtsanteil von 1 bis 100 pro 1000 Gewichtsteile Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester und/oder Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester enthalten.
- 5 10. Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-% enthaltend mindestens einen Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester oder mindestens einen Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester, mindestens eine Verbindung der Formel (I) sowie gegebenenfalls ein Antioxidans.
- 10 11. Brenngas nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Brenngas Erdgas ist.
- 15 12. Brenngas nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Antioxidans gewählt ist aus tert.-Butylhydroxytoluol, tert.-Butylhydroxyanisol, Hydrochinonmonomethylether und α -Tocopherol.
- 15 13. Verfahren zur Odorierung von Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.%, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Brenngas eine Mischung enthaltend mindestens einen Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester oder mindestens einen Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester, mindestens eine Verbindung der Formel (I), sowie gegebenenfalls ein Antioxidans zugesetzt wird.
- 20 14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gesamtmenge an Antioxidantien in der Mischung bei 0,001 - 1 Gew.-% liegt.
- 25 15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung dem Brenngas in einer Menge von 5 - 100 mg/m³ Gas zugesetzt wird.

Claims

1. Use of mixtures containing at least one acrylic acid C₁-C₆ alkyl ester or at least one methacrylic acid C₁-C₆ alkyl ester, at least one compound of the formula (I)



40 wherein

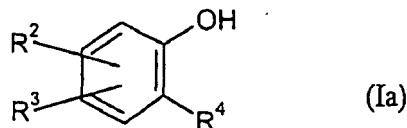
R¹ means hydrogen, methyl or ethyl;

R² to R⁴ mutually independently mean hydrogen, an alkoxy group having 1 to 4 carbon atoms, an acyl group having 1 to 4 carbon atoms, an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms or an alkenyl group having 2 to 5 carbon atoms;

45 or alternatively R¹ and R⁴ together form ring comprising 5- to 7-members in total, which ring is optionally substituted with alkoxy groups having 1 to 4 carbon atoms or alkyl groups having 1 to 4 carbon atoms, the ring members of which consist of carbon atoms and nitrogen atoms, wherein R¹ and R⁴ together comprise at least one carbon atom and at most two nitrogen atoms as ring members;

50 and optionally an antioxidant for odorising fuel gas having a methane content of at least 60 wt.%.

2. Use according to claim 1, **characterised in that** the compounds of the formula (I) are selected from compounds of the formula (Ia)



10 wherein

R² to R⁴ mutually independently mean hydrogen, an alkoxy group having 1 to 3 carbon atoms, in particular methoxy, isopropoxy, an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms or an alkenyl group having 2 or 3 carbon atoms, in particular methyl, ethyl, isopropyl, vinyl, allyl.

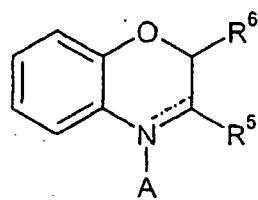
- 15 3. Use according to claim 1, **characterised in that** the compounds of the formula (I) are selected from compounds of the formula (Ib)



25 wherein

30 R² to R⁴ mutually independently mean hydrogen, an alkoxy group having 1 to 3 carbon atoms, in particular methoxy, isopropoxy, an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms or an alkenyl group having 2 or 3 carbon atoms, in particular methyl, ethyl, isopropyl, vinyl, allyl.

- 35 4. Use according to claim 1, **characterised in that** the compounds of the formula (I) are selected from compounds of the formula (Ic) or (Id)



45 wherein

50 R⁵ means hydrogen, acetyl, propionyl, an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms, an alkenyl group having 2 or 3 carbon atoms, in particular methyl, ethyl, isopropyl, vinyl, allyl;
R⁶ means hydrogen, an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms or an alkenyl group having 2 or 3 carbon atoms, in particular hydrogen, methyl, ethyl, isopropyl, vinyl, allyl;
A means hydrogen, methyl or a free electron pair and

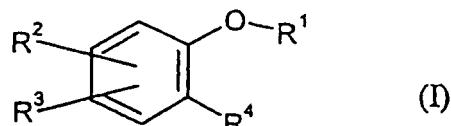
55 the symbol "— · · —" means a single or double bond.

5. Use according to at least one of claims 1 to 4, **characterised in that** the compounds of the formula (I) are liquid at 25°C and 1013 mbar.
6. Use according to at least one of claims 1 to 5, **characterised in that** the acrylic acid C₁-C₆ alkyl esters are selected from acrylic acid methyl ester, acrylic acid ethyl ester, acrylic acid n-propyl ester, acrylic acid iso-propyl ester, acrylic acid n-butyl ester, acrylic acid iso-butyl ester, acrylic acid tert.-butyl ester, acrylic acid n-pentyl ester, acrylic acid iso-pentyl ester, acrylic acid n-hexyl ester.
10. Use according to at least one of claims 1 to 5, **characterised in that** the methacrylic acid C₁-C₆ alkyl esters are selected from methacrylic acid methyl ester, methacrylic acid ethyl ester, methacrylic acid n-propyl ester, methacrylic acid iso-propyl ester, methacrylic acid n-butyl ester, methacrylic acid iso-butyl ester, methacrylic acid tert-butyl ester, methacrylic acid n-pentyl ester, methacrylic acid iso-pentyl ester and methacrylic acid n-hexyl ester.
15. Use according to at least one of claims 1 to 7, **characterised in that** the mixtures contain at least two acrylic acid C₁-C₆ alkyl esters.
20. Use according to at least one of claims 1 to 8, **characterised in that** the mixtures contain the compounds of the formula (I) in a proportion by weight of 1 to 100 per 1000 parts by weight of acrylic acid C₁-C₆ alkyl ester and/or methacrylic acid C₁-C₆ alkyl ester.
25. A fuel gas having a methane content of at least 60 wt.% containing at least one acrylic acid C₁-C₆ alkyl ester or at least one methacrylic acid C₁-C₆ alkyl ester, at least one compound of the formula (I) and optionally an antioxidant.
11. A fuel gas according to claim 10, **characterised in that** the fuel gas is natural gas.
25. A fuel gas according to claim 10 or claim 11, **characterised in that** the antioxidant is selected from tert.-butylhydroxytoluene, tert.-butylhydroxyanisole, hydroquinone monomethyl ether and α-tocopherol.
30. A method for odourising fuel gas having a methane content of at least 60 wt.%, **characterised in that** a mixture containing at least one acrylic acid C₁-C₆ alkyl ester or at least one methacrylic acid C₁-C₆ alkyl ester, at least one compound of the formula (I), and optionally an antioxidant is added to the fuel gas.
35. A method according to claim 13, **characterised in that** the total quantity of antioxidants in the mixture amounts to 0.001-1 wt.%.
35. A method according to claim 13 or claim 14, **characterised in that** the mixture is added to the fuel gas in a quantity of 5-100 mg/m³ of gas.

40 Revendications

1. Utilisation de mélanges contenant au moins un acrylate d'alkyle en C₁-C₆ ou au moins un méthacrylate d'alkyle en C₁-C₆, au moins un composé de formule (1)

45



50

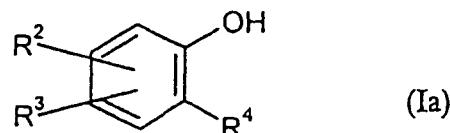
dans laquelle

55. R¹ représente l'hydrogène ou un groupe méthyle ou éthyle;
R² à R⁴ représentent, indépendamment les uns des autres, l'hydrogène, un groupe alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe acyle de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alkyle de 1 à 5 atomes de carbone ou un groupe alcényle de 2 à 5 atomes de carbone;

ou R¹ et R⁴ peuvent former ensemble un cycle ayant en tout 5 à 7 chaînons, qui est éventuellement substitué par des groupes alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone ou des groupes alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, et dont les chaînons sont constitués d'atomes de carbone et d'atomes d'azote, R¹ et R⁴ ayant ensemble au moins un atome de carbone et au plus deux atomes d'azote en tant que chaînons cycliques; et éventuellement un antioxydant pour l'odorisation de gaz combustible ayant une teneur en méthane d'au moins 60 % en masse.

- 5 2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les composés de formule (I) sont choisis parmi des composés de formule (Ia)

10



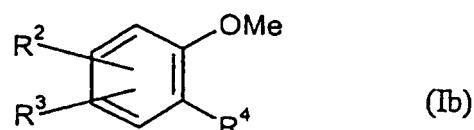
15

dans laquelle

20 R² à R⁴ représentent, indépendamment les uns des autres, l'hydrogène, un groupe alcoxy de 1 à 3 atomes de carbone, en particulier méthoxy, isopropoxy, un groupe alkyle de 1 à 3 atomes de carbone ou un groupe alcényle de 2 ou 3 atomes de carbone, en particulier méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle.

- 25 3. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les composés de formule (I) sont choisis parmi les composés de formule (Ib)

30



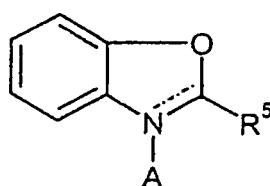
35

dans laquelle

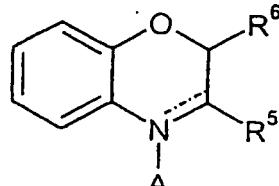
35 R² à R⁴ représentent, indépendamment les uns des autres, un groupe alcoxy de 1 à 3 atomes de carbone, en particulier méthoxy, isopropoxy, un groupe alkyle de 1 à 3 atomes de carbone ou un groupe alcényle de 2 ou 3 atomes de carbone, en particulier méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle.

- 40 4. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les composés de formule (I) sont choisis parmi les composés de formule (Ic) ou (Id)

45



50



55

dans lesquelles

R⁵ représente l'hydrogène, un groupe acétyle, propionyle, un groupe alkyle de 1 à 3 atomes de carbone, un groupe alcényle de 2 ou 3 atomes de carbone, en

R⁶ particulier méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle; représente l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 3 atomes de carbone ou un groupe alcényle de 2 ou 3 atomes de carbone, en particulier l'hydrogène ou un groupe méthyle, éthyle, isopropyle, vinyle, allyle;

A représente l'hydrogène, un groupe méthyle ou une paire d'électrons libres et le symbole "—" désigne une simple liaison ou une double liaison.

- 5 5. Utilisation selon au moins l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** les composés de formule (I) sont liquides à 25°C et sous 1013 mbar.
- 10 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** les acrylates d'alkyle en C₁-C₆ sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de tert-butyle, l'acrylate de n-pentyle, l'acrylate d'isopentyle, l'acrylate de n-hexyle.
- 15 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** les méthacrylates d'alkyle en C₁-C₆ sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-propyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate de n-pentyle, le méthacrylate d'isopentyle et le méthacrylate de n-hexyle.
- 20 8. Utilisation selon au moins l'une des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que** les mélanges contiennent au moins deux acrylates d'alkyle en C₁-C₆.
- 25 9. Utilisation selon au moins l'une des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** les mélanges contiennent les composés de formule (I) en une proportion en masse de 1 à 100 pour 1000 parties en masse d'acrylates d'alkyle en C₁-C₆ et/ou de méthacrylates d'alkyle en C₁-C₆.
- 30 10. Gaz combustible ayant une teneur en méthane d'au moins 60 % en masse, contenant au moins un acrylate d'alkyle en C₁-C₆ ou au moins un méthacrylate d'alkyle en C₁-C₆, au moins un composé de formule (I) et éventuellement un antioxydant.
- 35 11. Gaz combustible selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le gaz combustible est du gaz naturel.
- 40 12. Gaz naturel selon la revendication 10 ou 11, **caractérisé en ce que** l'antioxydant est choisi parmi un tert-butyldroxytoluène, un tert-butyldroxyanisole, l'éther monométhyllique d'hydroquinone et l'α-tocophérol.
- 45 13. Procédé d'odorisation de gaz combustible ayant une teneur en méthane d'au moins 60 % en masse, **caractérisé en ce que** l'on ajoute au gaz combustible un mélange contenant au moins un acrylate d'alkyle en C₁-C₆ ou au moins un méthacrylate d'alkyle en C₁-C₆, au moins un composé de formule (I), et éventuellement un antioxydant.
- 50 14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** la quantité totale d'antioxydants dans le mélange est de 0,001-1 % en masse.
- 55 15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, **caractérisé en ce que** l'on ajoute le mélange au gaz combustible en une quantité de 5-100 mg/m³ de gaz.