



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 292 868**

⑤1 Int. Cl.:
C10L 3/00 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **03004711 .2**

⑧6 Fecha de presentación : **04.08.1999**

⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1329495**

⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2003**

⑤4 Título: **Agente para la odorificación de un gas.**

③0 Prioridad: **17.08.1998 DE 198 37 066**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

⑦3 Titular/es: **Symrise GmbH & Co. KG.**
Muhlenfeldstrasse 1
37603 Holzminden, DE
E.ON Ruhrgas AG.

⑦2 Inventor/es: **Mansfeld, Gerd;**
Rohde, Ute;
Henke, Fritz y
Kaesler, Heribert

⑦4 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Agente para la odorificación de un gas.

La presente invención se refiere a un agente para la odorificación de un gas.

Los gases de ciudad y de coquería, obtenidos mediante procedimientos térmicos, contienen componentes de olor intenso y por lo tanto tienen un fuerte olor propio, de tal manera que el gas de escape puede ser fácilmente percibido.

El gas utilizado actualmente en la red pública es casi inodoro debido a su origen (gas natural) y a un elevado grado de pureza; cuando no se perciban a tiempo las fugas se forman rápidamente mezclas de gas/aire que pueden explotar con un elevado potencial de peligrosidad. Por este motivo se odorifican los gases por medio de la adición de productos odorificantes, por motivos de seguridad. De este modo se ha establecido por ley en Alemania que todos los gases que no tengan un olor propio suficiente y que sean distribuidos para el suministro de gas público (DVGW-Arbeitsblatt G 260), tienen que ser odorificados según la hoja de trabajo DVGW G 280; DVGW = Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., Eschborn. Estos agentes odorificantes son apreciables incluso con una gran dilución y provocan, tal como se desea, una asociación de alarma en los seres humanos debido a su olor extraordinariamente desagradable. En Alemania se odorifica actualmente aproximadamente el 90% del gas de consumo con tetrahidrotiofenos (THT) (12 - 25 mg/m³); además es usual también la odorificación con mercaptanos o con tioéteres.

Los THT y los mercaptanos son excelentemente adecuados para la odorificación fiable del gas. Sin embargo, como consecuencia de un trato más sensible del medio ambiente, debe tenerse en consideración que se forma dióxido de azufre como producto de la combustión cuando se queman los gases odorificados de este modo -en cada punto individual de combustión solamente una poca cantidad, pero visto a nivel estatal sin embargo se forman algunos cientos de toneladas por año. Sería deseable poder vencer este inconveniente pero, sin embargo, debería cumplirse una serie de requisitos:

1. El olor debería ser desagradable e inconfundible (descontándose los productos odorificantes usuales procedentes de cocinas y del hogar). Debe producir una asociación de alarma en los seres humanos que huelan el escape de gas.
2. Cualquier persona con una capacidad olfatoria media y con una condición fisiológica media debería poder percibir el olor.
3. El nivel de advertencia del olor (= intensidad media de olor) debería ser alcanzado antes que se llegue al límite de inflamación o a un contenido crítico en monóxido de carbono.
4. El agente odorificante debería tener una toxicidad tan baja como fuere posible y no debería poder formar productos de combustión tóxicos.
5. El agente odorificante debería presentar una elevada volatilidad y debería evaporarse con la mayor ausencia posible de residuos.
6. Un agente odorificante adecuado no debería condensarse a temperaturas invernales, no debería disgregarse ni adherirse sobre los conductos metálicos.
7. El agente odorificante debería quemarse sin dejar residuos.
8. El agente odorificante debería ser estable al almacenamiento y debería ser químicamente estable frente al gas así como frente a las instalaciones. Éste no debería favorecer la corrosión ni debería atacar a las juntas de estanqueidad.

Se han llevado ya a cabo esfuerzos para proporcionar nuevos agentes odorificantes de un gas. De este modo se han propuesto, por ejemplo

- los acrilatos de alquilo, los viniléteres o bien los alquiléteres y sus mezclas (JP 76-7481),
- el ácido n-valeriánico, en caso dado en combinación con acrilato de etilo y/o con trietilamina (JP 76-34 841),
- las mezclas constituidas por compuestos del azufre y aldehído alifático (JP 78-35 562),
- el ciclohexeno (JP 83-42 235),
- los derivados del norborneno (JP 87-1998) y
- los éteres saturados, los ésteres saturados así como sus mezclas con mercaptanos.

ES 2 292 868 T3

Se ha encontrado ahora que se obtiene un gas olorizado, moderno, que reúne en sí mismo ampliamente las propiedades deseables mediante la adición de

A ésteres de alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 8 átomos de carbono del ácido acrílico,

B compuestos nitrogenados y, en caso dado,

C antioxidantes.

El nuevo agente odorificante puede añadirse al gas en el mismo orden de magnitud que los compuestos que contienen azufre y durante la combustión no generan productos favorecedores de la corrosión.

Los ésteres del ácido acrílico A abarcan el acrilato de metilo, de etilo, de n-propilo, de isopropilo, de n-butilo, de isobutilo, de terc.-butilo, de pentilo, de hexilo, de heptilo, de octilo y de dodecilo. En una forma preferente de realización se emplearán como componente A mezclas formadas por los ésteres de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono del ácido acrílico; una combinación especialmente preferente contiene, de manera conjunta, el acrilato de metilo y el acrilato de etilo. Las mezclas de acrilato pueden contener a los ésteres inferiores y a los ésteres superiores respectivamente en la proporción en peso comprendida entre 9:1 y 1:9, preferentemente comprendida entre 7:3 y 3:7.

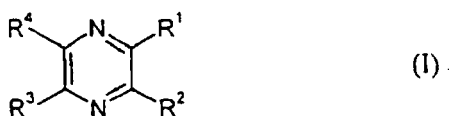
Los compuestos nitrogenados B preferentes comprenden ante todo compuestos

- con un punto de inflamación por encima de 20°C, preferentemente por encima de 40°C (medido según la norma ISO 2719),
- con un peso molecular comprendido entre 80 y 160, preferentemente comprendido entre 110 y 145,
- con un punto de ebullición comprendido entre 90 y 210, preferentemente comprendido entre 110 y 165°C.

Los compuestos nitrogenados B abarcan, por ejemplo

lactonas tal como la caprolactona

nitrilos tal como el 2-nonenonitrilo y compuestos de la fórmula



en la que

R¹ hasta R⁴ significan, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente significan metilo o etilo.

Los compuestos (I) preferentes son, por ejemplo, la 2-metilpirazina, la 2,3-dimetilpirazina, la 2,6-dimetilpirazina, la 2,3,5-trimetilpirazina, la tetrametilpirazina, la 2-etilpirazina, la 2,3-dietilpirazina, la 5,2-metiletilpirazina, la 2,3-metiletilpirazina, la 5,2,3-metildietilpirazina y la 3,5,2-dimetiletilpirazina así como la 3,6,2-dimetiletilpirazina, siendo preferentes la 2,3-metiletilpirazina y la tetrametilpirazina.

Los compuestos nitrogenados B pueden emplearse en cantidades comprendidas entre 1 y 100, preferentemente comprendidas entre 30 y 100, especialmente comprendidas entre 10 y 50 partes en peso por cada 1.000 partes en peso de A.

Los agentes odorificantes pueden contener antioxidantes para la protección frente a una oxidación indeseada, como los que se han descrito, por ejemplo, en la publicación Römpf-Lexikon Chemie Version 1.3. Los antioxidantes preferentes abarcan el butilhidroxianisol, el jonol = terc.-butilhidroxitolueno, el monometiléter de hidroquinona y el α-tocoferol.

Los antioxidantes C se emplearán preferentemente en cantidades comprendidas entre 0,01 hasta 5, especialmente comprendidas entre 0,05 y 2, en particular comprendidas entre 0,1 y 1 partes en peso por cada 1.000 partes en peso de A.

ES 2 292 868 T3

Los agentes preferentes para la odorificación de los gases pueden tener, por ejemplo, las composiciones siguientes:

Ejemplo 1

Acrilato de etilo	600 g
Acrilato de metilo	360 g
5,2,3-Metildietilpirazina	39 g
Jonol	1 g

Ejemplo 2

Acrilato de etilo	535 g
Acrilato de metilo	400 g
2-Metilpirazina	64 g
Jonol	1 g

Ejemplo 3

Acrilato de etilo	320 g
Acrilato de metilo	637 g
3,5(6),2-Dimetiletalpirazina	42 g
Jonol	1 g

Ejemplo 4

Acrilato de etilo	460 g
Acrilato de metilo	460 g
2,6-Dimetilpirazina	79 g
Jonol	1 g

ES 2 292 868 T3

Ejemplo 5

Acrilato de etilo	520 g
Acrilato de metilo	459 g
2,3,5-Trimetilpirazina	20 g
Jonol	1 g

Ejemplo 6

Acrilato de etilo	885 g
Acrilato de metilo	100 g
2,3-Metiletilpirazina	14 g
Jonol	1 g

Ejemplo 7

Acrilato de etilo	700 g
Acrilato de metilo	274 g
2,3-Dimetilpirazina	25 g
Jonol	1 g

Ejemplo 8

Acrilato de etilo	350 g
Acrilato de metilo	600 g
Tetrametilpirazina	49 g
Jonol	1 g

ES 2 292 868 T3

Ejemplo 9

Acrilato de etilo	144 g
Acrilato de metilo	800 g
2-Etilpirazina	56 g

Ejemplo 10

Acrilato de etilo	615 g
Acrilato de metilo	300 g
5,2-Metiletilpirazina	85 g

Ejemplo 11

Acrilato de etilo	320 g
Acrilato de metilo	649 g
3,5(6),2-Dimetiletilpirazina	15 g
2,3-Dimetiletilpirazina	15 g
Jonol	1 g

Ejemplo 12

Acrilato de etilo	120 g
Acrilato de metilo	807 g
2-Etilpirazina	30 g
5,2-Metiletilpirazina	42 g
Jonol	1 g

ES 2 292 868 T3

Ejemplo 13

Acrilato de etilo	520 g
Acrilato de metilo	434 g
2,6-Dimetilpirazina	20 g
2,3-Metiletilpirazina	25 g
Jonol	1 g

Ejemplo 14

Acrilato de etilo	320 g
Acrilato de metilo	633 g
2,3-Dietilpirazina	34 g
2,3-Metiletilpirazina	12 g
Jonol	1 g

Ejemplo 15

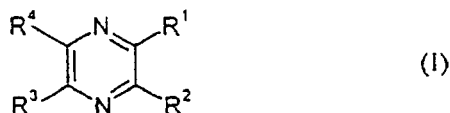
Acrilato de etilo	759 g
Acrilato de metilo	200 g
2-Metilpirazina	30 g
Tetrametilpirazina	10 g
Jonol	1 g

REIVINDICACIONES

1. Agente para la odorificación de un gas, que comprende

A. al menos un éster de alquilo con 1 hasta 12 átomos de carbono del ácido acrílico

B. un compuesto de la fórmula



en la que

R¹ hasta R⁴ significan, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono y, en caso dado,

C. un antioxidante.

2. Agente para la odorificación de un gas según la reivindicación 1, **caracterizado** porque abarca al menos dos ésteres de alquilo con 1 hasta 12 átomos de carbono del ácido acrílico.

3. Agente para la odorificación de un gas según la reivindicación 1, que abarca como componente A una mezcla formada por dos ésteres de alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono del ácido acrílico, diferentes.

4. Agente para la odorificación de un gas según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la proporción en peso entre ambas clases de ésteres del ácido acrílico está comprendida entre 9:1 y 1:9.

5. Agente para la odorificación de un gas según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el componente B está presente en una cantidad comprendida entre 1 y 100 partes en peso por cada 1.000 partes en peso de A.

6. Agente para la odorificación de un gas según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el componente C está presente en una cantidad comprendida entre 0,01 y 5 partes en peso por cada 1.000 partes en peso de A.