

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/015037 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C10L 3/00 (74) **Anwalt:** STILKENBÖHMER, Uwe; Eisenführ, Speiser & Partner, Zusammenschluss Nr. 15, Martinstr. 24, 28195 Bremen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008594
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. August 2003 (02.08.2003) (81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 35 750.1 5. August 2002 (05.08.2002) DE (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** SYMRISE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Mühlenfeldstr. 1, 37603 Holz Minden (DE).
- (71) **Anmelder (nur für AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR):** RUHRGAS AG [DE/DE]; Huttopstr. 60, 45138 Essen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** MANSFELD, Gerd [DE/DE]; Am Bue 1, 37632 Eschershausen (DE). EILERS, Jörg [DE/DE]; Hoher Pforte 5, 37619 Hehlen (DE). BERTRAM, Heinz-Jürgen [DE/DE]; Ernst-August-Str. 4, 37603 Holz Minden (DE). WOLF, Florian [DE/DE]; Husumer Str. 4, 20251 Hamburg (DE). KAESLER, Heribert [DE/DE]; Flasskuhlerstr. 5a, 44797 Bochum (DE).
- Erklärung gemäß Regel 4.17:**
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** GAS ODORISATION USING KETONES

(54) **Bezeichnung:** GASODORIERUNG MIT KETONEN

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of mixtures containing acrylic acid alkyl esters and/or methacrylic acid alkyl esters and acyclic or cyclic ketones for odorising natural gas and to natural gas containing said mixtures.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Mischungen enthaltend Acrylsäurealkylester und/oder Methacrylsäurealkylester und acyclische oder cyclische Ketone zur Odorierung von Erdgas, ein Verfahren zur Odorierung von Erdgas und Erdgas enthaltend diese Mischungen.



WO 2004/015037 A1

Gasodorierung mit Ketonen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Mischungen enthaltend
5 Acrylsäurealkylester und/oder Methacrylsäurealkylester und acyclische oder
cyclische Ketone zur Odorierung von Erdgas, ein Verfahren zur Odorierung von
Erdgas und Erdgas enthaltend diese Mischungen.

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

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

15 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.

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

Wenn Leckagen nicht rechtzeitig bemerkt werden, bauen sich schnell explosions-
25 fähige Gas/Luft-Gemische mit hohem Gefahrenpotenzial auf.

Aus Sicherheitsgründen wird Gas deswegen durch Zusatz von geruchsintensiven
Stoffen odoriert. So ist in Deutschland beispielsweise vorgeschrieben, dass alle Gase,
welche keinen ausreichenden Eigengeruch besitzen und in der öffentlichen Gasver-
30 sorgung 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) odoriert (12 - 25 mg / m³); daneben ist auch noch die
5 Odorierung mit Mercaptanen oder Thioethern üblich.

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
10 zugeführt. Die Stoßodorierung wird beispielsweise bei Inbetriebnahme neuer Netze oder Leitungsabschnitte zur schnelleren Erreichung der Mindest-Odoriermittelkonzentration angewendet oder auch um kleine Undichtigkeiten an der Gasinstallation festzustellen.

15 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.

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

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

In JP-A-55-104393 ist beschrieben, dass Odoriermittel enthaltend ein Alkin und mindestens 2 Verbindungen gewählt aus einer Gruppe, welche aus Methylacrylat,
30 Ethylacrylat, Methymethacrylat, Allylmethacrylat, Ethylpropionat, Methyl-n-butyrat,

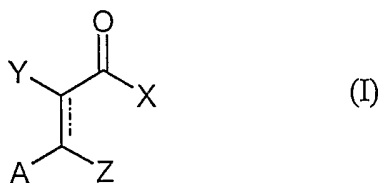
Methyl-iso-butyrat und Prenylacrylat besteht, sowie gegebenenfalls tert.-Butylmercaptan, zur Odorierung von Brenngasen geeignet sind.

In JP-B-51-034841 wurden "Odor-Schwellenwerte" diverser Stoffe ermittelt, wobei
5 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
10 gleiche Gewichtsteile an n-Valeriansäure und Triethylamin sowie 30 bis 80 Gew.-% Ethylacrylat enthielt.

In DE-A 19837066 wurde das Problem der schwefelfreien Gasodorierung mittels
15 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.

20 Es wurden alternative Odoriermittel zur Odorierung von Erdgas bzw. hauptsächlich aus Methan bestehenden Brenngasen gesucht, insbesondere solche, die weder S- noch N-haltige Verbindungen enthalten.

25 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

X eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet;

5

Y Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet;

A Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Acetoxy bedeutet;

10

Z Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet;

das Symbol " --- " eine Einfach- oder Doppelbindung bedeutet;

15

oder wahlweise X und Z zusammen einen insgesamt 5- bis 8-gliedrigen Kohlenstoffring bilden, der gegebenenfalls eine weitere Doppelbindung und/oder höchstens weitere 2 Substituenten der Gruppe Methoxy, Methyl oder Ethyl aufweist,

20

sowie gegebenenfalls ein Antioxidans, zur Odorierung von Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%.

In dem Fall, dass es sich bei dem Symbol " --- " um eine Einfachbindung handelt, sind die freien Valenzen durch Wasserstoffatome besetzt.

25

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.

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Brenngase mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-% enthaltend die erfindungsgemäßen Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen (Odoriermittel) sind hervorragende Alternativen zu bekannten schwefelfreien Odoriermitteln.

5 Bei den genannten Alkyl- oder Alkenylgruppen 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-,
10 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-Methyl-3-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.

Enthalten die Verbindungen der Formel (I) Doppelbindungen, so können die in der jeweiligen (E)- oder (Z)-Form bzw. als Gemisch der Doppelbindungsisomere vorliegen.

25

Vorteilhaft sind Verbindung der Formel (I), wobei

X Methyl oder Ethyl bedeutet;

30

Y Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bedeutet;

- 6 -

A Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Acetoxy bedeutet;

Z Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine
5 Alkenylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet;

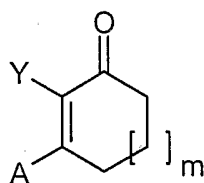
das Symbol " \equiv " eine Einfach- oder Doppelbindung bedeutet;

oder wahlweise X und Z zusammen einen insgesamt 5- bis 6-gliedrigen Kohlenstoff-
10 ring bilden, der gegebenenfalls eine weitere Doppelbindung und/oder höchstens
einen weiteren Substituenten der Gruppe Methoxy, Methyl oder Ethyl aufweist.

Die erfindungsgemäß bevorzugten Verbindungen der Formel (I) sind bei 25°C und
1013 mbar flüssig. Diese Flüssigkeiten können auch hochviskos oder ölig sein.

15

Besonders vorteilhafte Verbindungen der Formel (I) sind Cycloalkenone und
entsprechen der Formel (Ia):



(Ia)

20

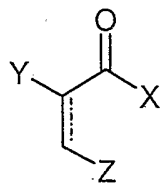
wobei

A und Y die oben genannte Bedeutung haben;

m 0 oder 1 ist.

25

Besonders vorteilhafte Verbindungen sind ferner acyclische Ketone und entsprechen
der Formel (Ib):



(Ib)

wobei

X Methyl oder Ethyl bedeutet;

5

Y Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bedeutet;

10

Z Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet;

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

15

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.

20

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.

25

Die Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe umfassend Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäure-n-propylester, Methacrylsäure-iso-propylester, Methacrylsäure-n-butylester, Methacryl-

säure-iso-butylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Methacrylsäure-n-pentylester, Methacrylsäure-iso-pentylester und Methacrylsäure-n-hexylester.

5 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.

10 Bevorzugte Odoriermittel enthalten mindestens 2 oder mindestens 3 Acrylsäurealkylester, mindestens 2 oder mindestens 3 Methacrylsäurealkylester oder mindestens einen Acrylsäurealkylester und mindestens einen Methacrylsäurealkylester.

15 Besonders bevorzugte Odoriermittel enthalten mindestens 2 oder mindestens 3 Acrylsäurealkylester. Die Acrylatmischungen enthalten den niedermolekularen Acrylsäurealkylester und den höhermolekularen Acrylsäurealkylester bevorzugt im Gewichtsverhältnis von 9:1 bis 1:9, vorzugsweise von 7:3 bis 3:7.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Odoriermittel nebeneinander mindestens zwei Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester, ganz bevorzugt Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester.

25 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.

30 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, Benzoesäure, 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.

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

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.

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.-%.

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:

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

Verwendete Abkürzungen:

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: Hydrochinonmono-
5 methylether

Beispiel 1

Die erfindungsgemäßen Odoriermittel wurden in Konzentrationen von 10, 25 und 50 mg / m³ Erdgas (Methan-Gehalt: 85 Gew.-%) geruchlich bezüglich ihres Warngeruchs und ihrer Warnintensität gegen unodoriertes Erdgas (Blindwert) bewertet. Diese Konzentrationen entsprechen den typischen Konzentrationen an Odoriermittel im Erdgas bei üblichen Bedingungen bzw. bei Stoßodorierung. Als Referenzdiente odoriertes Erdgas, das die gleichen Konzentrationen an THT bzw. an einem Gemisch gemäß JP-B-51-034841 enthielt (60 Gew.-% Ethylacrylat, 20 Gew.-% n-Valeriansäure und 20 Gew.-% Triethylamin).

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.

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

Tabelle 1:

| Stoff(e) | Stoff(e) | Me-Ac | Et-Ac | Bewertung |
|---|----------|-------|-------|-----------|
| THT | 100 | - | - | 10 |
| n-Valeriansäure + Triethylamin (1:1) | 40 | - | 60 | 4 |
| Acrylsäureethylester | | - | 100 | 6 |
| 3-Penten-1-on | 5 | 35 | 60 | 8,5 |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on | 5 | 35 | 60 | 8,5 |
| 3-Methyl-3-penten-2-on | 5 | 35 | 60 | 8 |
| Cyclopenten-2-on | 5 | 35 | 60 | 8,5 |
| 3-Acetoxy-2-cyclohexen-1-on | 5 | 35 | 60 | 8 |
| 3-Methyl-2-cyclopenten-1-on | 5 | 35 | 60 | 8,5 |

Beispiel 2

5

Tabelle 2 zeigt die Bewertungen für cyclische Ketone der Formel (Ia), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Tabelle 2:

| Stoff | Stoff | Me-Ac | Et-Ac | Bu-Ac | Bewertung |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| Cyclopenten-2-on | 3 | 37 | 60 | - | 8 |
| Cyclopenten-2-on | 3 | 97 | - | - | 7,5 |
| 3-Acetoxy-2-cyclohexen-1-on | 3 | 97 | - | - | 7 |
| 3-Methyl-2-cyclopenten-1-on | 3 | 20 | 70 | 17 | 8 |
| 3-Methoxy-2-cyclohexen-1-on | 3 | 37 | 60 | - | 7,5 |
| Cyclopenten-2-on | 3 | 17 | 50 | 30 | 8 |

Beispiel 3

5

Tabelle 3 zeigt die Bewertungen für acyclische Ketone der Formel (Ib), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Tabelle 3:

10

| Stoff | Stoff | Me-Ac | Et-Ac | Bu-Ac | Bewertung |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| 3-Penten-1-on | 3 | 37 | 60 | - | 8,5 |
| 3-Penten-1-on | 3 | 97 | - | - | 8 |
| 3-Penten-1-on | 3 | 10 | 60 | 27 | 7,5 |
| 3-Methyl-3-penten-2-on | 3 | 37 | 60 | - | 8 |
| 3-Methyl-3-penten-2-on | 3 | 27 | 60 | 10 | 8 |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on | 3 | 17 | 50 | 30 | 8 |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on | 3 | - | 97 | - | 8 |

Beispiel 4

Tabelle 4 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel mit Acrylaten enthaltend Antioxidantien.

5

Tabelle 4:

| Stoff | Stoff | Me-Ac | Et-Ac | Bu-Ac | BHT | BHA | Hydr |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|------|
| 3-Penten-1-on | 3 | 60 | 36,9 | - | 0,1 | - | - |
| 3-Penten-1-on | 3 | 37 | 59,9 | - | - | - | 0,1 |
| 3-Methoxy-2-cyclohexen-1-on | 3 | 20 | 46,9 | 30 | - | 0,1 | - |
| 3-Methyl-3-penten-2-on | 3 | 40 | 40 | 16,8 | - | 0,1 | 0,1 |
| 3-Methyl-3-penten-2-on | 3 | - | 96,9 | - | - | 0,1 | - |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on | 3 | 40 | 56,9 | - | 0,1 | - | - |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on | 3 | 39,9 | 37 | 20 | - | 0,1 | - |
| 3-Acetoxy-2-cyclohexen-1-on | 4 | 39,9 | 46 | 10 | 0,1 | - | - |
| 3-Acetoxy-2-cyclohexen-1-on | 3,5 | 20 | 76,3 | - | 0,1 | 0,1 | - |
| Cyclopenten-2-on | 2,5 | 35 | 40 | 22,4 | 0,1 | - | - |
| Cyclopenten-2-on | 3 | 66,9 | 20 | 10 | 0,1 | - | - |
| 3-Methyl-2-cyclopenten-1-on | 3 | 47 | 49,9 | - | - | 0,1 | - |
| 3-Methyl-2-cyclopenten-1-on | 3 | 96,9 | - | - | - | - | 0,1 |

Beispiel 5

10

Tabelle 5 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel mit Methacrylaten enthaltend Antioxidantien.

Tabelle 5:

| Stoff | Stoff | Me-Me | Et-Me | Bu-Me | BHT | BHA | Hydr |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|------|
| 3-Penten-1-on | 3 | 60 | 36,9 | - | 0,1 | - | - |
| 3-Penten-1-on | 3 | 96,9 | - | - | 0,1 | - | - |
| 3-Methoxy-2-cyclohexen-1-on | 3 | 37 | 59,9 | - | - | - | 0,1 |
| 3-Methyl-3-penten-2-on | 3 | 20 | 46,9 | 30 | - | 0,1 | - |
| 3-Methyl-3-penten-2-on | 3 | 40 | 40 | 16,8 | - | 0,1 | 0,1 |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on | 3 | - | 96,9 | - | 0,1 | - | - |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on | 3 | 40 | 56,9 | - | 0,1 | - | - |
| 3-Acetoxy-2-cyclohexen-1-on | 4 | 39,9 | 46 | 10 | 0,1 | - | - |
| 3-Acetoxy-2-cyclohexen-1-on | 3 | 96,9 | - | - | - | 0,1 | - |
| Cyclopenten-2-on | 3,5 | 20 | 76,3 | - | 0,1 | 0,1 | - |
| Cyclopenten-2-on | 2,5 | 35 | 40 | 22,4 | 0,1 | - | - |
| 3-Methyl-2-cyclopenten-1-on | 3 | 96,9 | - | - | - | 0,1 | - |
| 3-Methyl-2-cyclopenten-1-on | 3 | 66,9 | 20 | 10 | 0,1 | - | - |

5 **Beispiel 6**

Tabelle 6 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel enthaltend Mischungen von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und Antioxidantien.

Tabelle 6:

| Stoffe | Stoffe | Me-Ac | Et-Ac | Me-Me | BHT |
|---|--------|-------|-------|-------|-----|
| 3-Penten-1-on / Cyclopenten-2-on (1:1) | 4 | 36 | 59,9 | - | 0,1 |
| 3-Methyl-2-cylopenten-1-on / Cyclopenten-2-on (1:2) | 3 | 37 | 59,9 | - | 0,1 |
| 3-Methyl-2-cylopenten-1-on / 3-Penten-1-on (1:1) | 3 | 96,9 | - | - | 0,1 |
| 3-Methoxy-2-cyclohexen-1-on / 6-Methyl-5-hepten-2-on (1:2) | 3 | 45 | 39,8 | 12 | 0,2 |
| 3-Methyl-3-penten-2-on / 3-Penten-1-on (2:1) | 3 | 37 | 59,9 | - | 0,1 |
| 3-Acetoxy-2-cyclohexen-1-on / 3-Methyl-3-penten-2-on (2:3) | 3 | 20 | 59,9 | 17 | 0,1 |
| 3-Acetoxy-2-cyclohexen-1-on / Cyclopenten-2-on (1:1) | 3 | 34,9 | 35 | 27 | 0,1 |

Beispiel 7

5

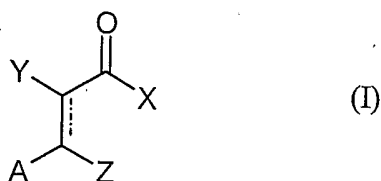
Tabelle 7 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel mit Acrylaten und Methacrylaten enthaltend 0,1 Gewichtsanteile Antioxidantien (BHT oder BHA).

Tabelle 7:

| Stoff | Stoff | Me-Me | Et-Me | Me-Me | Et-Me |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 3-Penten-1-on | 3 | 30 | 36,9 | 15 | 15 |
| 3-Penten-1-on | 3 | 20 | 59,9 | 17 | - |
| 3-Penten-1-on | 3 | 30 | 20 | 20 | 26,9 |
| 3-Methyl-3-penten-2-on | 3 | 40 | 40 | 16,9 | - |
| 3-Methyl-3-penten-2-on | 3 | 20 | 56,9 | - | 20 |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on | 4 | 39,9 | 40 | 16 | - |
| 6-Methyl-5-hepten-2-on | 3 | 39,9 | 27 | 30 | - |
| 3-Acetoxy-2-cyclohexen-1-on | 3 | 30 | 20 | 36,9 | 10 |
| 3-Acetoxy-2-cyclohexen-1-on | 3,5 | 20 | 36,4 | 20 | 20 |
| Cyclopenten-2-on | 2,5 | 35 | 30 | 22,4 | 10 |
| Cyclopenten-2-on | 3 | 56,9 | 20 | 10 | 10 |
| 3-Methyl-2-cylopenten-1-on | 3 | 30 | 41,9 | 5 | 20 |
| 3-Methyl-2-cylopenten-1-on | 3 | 30 | 20 | 20 | 26,9 |
| 3-Methoxy-2-cyclohexen-1-on | 3 | 30 | 41,9 | 5 | 20 |
| 3-Methoxy-2-cyclohexen-1-on | 3 | 20 | 56,9 | - | 20 |

Patentansprüche

1. 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

X eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet;

15

Y Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet;

A Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Acetoxy bedeutet;

20

Z Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet;

das Symbol " $\overset{\text{O}}{\parallel}$ " eine Einfach- oder Doppelbindung bedeutet;

25

oder wahlweise X und Z zusammen einen insgesamt 5- bis 8-gliedrigen Kohlenstoffring bilden, der gegebenenfalls eine weitere Doppelbindung und/oder höchstens weitere 2 Substituenten der Gruppe Methoxy, Methyl oder Ethyl aufweist;

sowie gegebenenfalls ein Antioxidans

zur Odorierung von Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%.

5

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



10

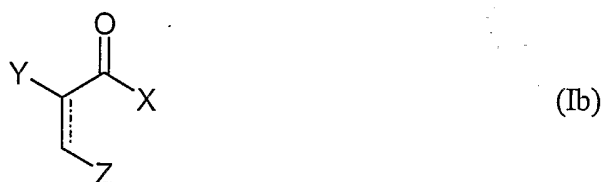
wobei

A und Y die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben;

m 0 oder 1 ist.

15

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



20

wobei

X Methyl oder Ethyl bedeutet;

Y Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bedeutet;

25

Z Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet;

5 das Symbol "====" eine Einfach- oder Doppelbindung bedeutet.

4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, 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.

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, 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.

6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen mindestens zwei Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester enthalten.

7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, 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.

8. 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.
- 5
9. Brenngas nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Brenngas Erdgas ist.
10. Brenngas nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Antioxidans gewählt ist aus tert.-Butylhydroxytoluol, tert.-Butylhydroxyanisol, Hydrochinonmonomethylether und α -Tocopherol.
- 10
11. 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.
- 15
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an Antioxidantien in der Mischung bei 0,001 - 1 Gew.-% liegt.
- 20
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung dem Brenngas in einer Menge von 5 - 100 mg/m³ Gas zugesetzt wird.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10L3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, API Data, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | FR 754 366 A (IG FARBENINDUSTRIE AG) 6 November 1933 (1933-11-06) page 2, line 20 - line 65 --- | 1-13 |
| A | US 4 487 613 A (YOSHIDA TAKAO ET AL) 11 December 1984 (1984-12-11) column 5, line 50 -column 6, line 30 abstract --- | 1-13 |
| A | DE 198 37 066 A (RUHRGAS AG ;HAARMANN & REIMER GMBH (DE)) 24 February 2000 (2000-02-24) cited in the application column 2, line 20 - line 26; examples --- -/-- | 1-13 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

Date of the actual completion of the international search

14 November 2003

Date of mailing of the international search report

25/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertin-van Bommel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08594

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>KNIEBES D V: "Properties of the human olfactory system" IGT "ODORIZATION III" SYMPOSIUM (1992) PROCEEDINGS 59-72 (1993), XP008024485 Fuel Gas Sciences page 66, paragraph 2 - paragraph 3</p> | 1-13 |
| A | <p>SCHMIDT H: "Revised edition of the DVGW (Deutscher Verein des Gas- & Wasserfaches eV)!-code of practice G 280 "Gas Odorization" Neufassung des DVGW-Arbeitsblatts G 280 "Gasodorierung" GAS- UND WASSERFACH GAS ERDGAS V140 N.5 303-7 (MAY 1999) (IN GERMAN WITH ENGLISH ABSTRACT) ISSN: 0016-4909, XP008024487 Stadtwerke Muenchen GmbH figure 3</p> | 1-13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08594

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|---|--|
| FR 754366 | A | 06-11-1933 | BE 395734 A DE 596535 C NL 34989 C NL 36219 C | 04-05-1934 |
| US 4487613 | A | 11-12-1984 | JP 60092396 A | 23-05-1985 |
| DE 19837066 | A | 24-02-2000 | DE 19837066 A1 AT 233802 T AU 750863 B2 AU 5730899 A BR 9913053 A CA 2340729 A1 DE 59904474 D1 DK 1109881 T3 EE 200100095 A WO 0011120 A1 EP 1329495 A2 EP 1109881 A1 ES 2189476 T3 HU 0103084 A2 JP 2002523557 T NO 20010691 A PL 346017 A1 PT 1109881 T SI 1109881 T1 SK 2332001 A3 TR 200100463 T2 | 24-02-2000 15-03-2003 01-08-2002 14-03-2000 08-05-2001 02-03-2000 10-04-2003 14-07-2003 17-06-2002 02-03-2000 23-07-2003 27-06-2001 01-07-2003 28-11-2001 30-07-2002 09-02-2001 14-01-2002 31-07-2003 30-06-2003 11-09-2001 23-07-2001 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08594

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C10L3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C10L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, API Data, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | FR 754 366 A (IG FARBENINDUSTRIE AG) 6. November 1933 (1933-11-06) Seite 2, Zeile 20 - Zeile 65 --- | 1-13 |
| A | US 4 487 613 A (YOSHIDA TAKAO ET AL) 11. Dezember 1984 (1984-12-11) Spalte 5, Zeile 50 - Spalte 6, Zeile 30 Zusammenfassung --- | 1-13 |
| A | DE 198 37 066 A (RUHRGAS AG ; HAARMANN & REIMER GMBH (DE)) 24. Februar 2000 (2000-02-24) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 26; Beispiele --- -/-- | 1-13 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertin-van Bommel, S

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | <p>KNIEBES D V: "Properties of the human olfactory system" IGT "ODORIZATION III" SYMPOSIUM (1992) PROCEEDINGS 59-72 (1993), XPO08024485 Fuel Gas Sciences Seite 66, Absatz 2 - Absatz 3</p> | 1-13 |
| A | <p>SCHMIDT H: "Revised edition of the DVGW '(Deutscher Verein des Gas- & Wasserfaches eV)!-code of practice G 280 "Gas Odorization" Neufassung des DVGW-Arbeitsblatts G 280 "Gasodorierung" GAS- UND WASSERFACH GAS ERDGAS V140 N.5 303-7 (MAY 1999) (IN GERMAN WITH ENGLISH ABSTRACT) ISSN: 0016-4909, XPO08024487 Stadtwerke Muenchen GmbH Abbildung 3</p> | 1-13 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08594

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|---|--|
| FR 754366 | A | 06-11-1933 | BE 395734 A DE 596535 C NL 34989 C NL 36219 C | 04-05-1934 |
| US 4487613 | A | 11-12-1984 | JP 60092396 A | 23-05-1985 |
| DE 19837066 | A | 24-02-2000 | DE 19837066 A1 AT 233802 T AU 750863 B2 AU 5730899 A BR 9913053 A CA 2340729 A1 DE 59904474 D1 DK 1109881 T3 EE 200100095 A WO 0011120 A1 EP 1329495 A2 EP 1109881 A1 ES 2189476 T3 HU 0103084 A2 JP 2002523557 T NO 20010691 A PL 346017 A1 PT 1109881 T SI 1109881 T1 SK 2332001 A3 TR 200100463 T2 | 24-02-2000 15-03-2003 01-08-2002 14-03-2000 08-05-2001 02-03-2000 10-04-2003 14-07-2003 17-06-2002 02-03-2000 23-07-2003 27-06-2001 01-07-2003 28-11-2001 30-07-2002 09-02-2001 14-01-2002 31-07-2003 30-06-2003 11-09-2001 23-07-2001 |