



(11)

EP 1 381 659 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
11.04.2007 Patentblatt 2007/15

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

(21) Anmeldenummer: **01997533.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2001/012472

(22) Anmeldetag: **29.10.2001**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2002/042396 (30.05.2002 Gazette 2002/22)

(54) **ODORIERMITTEL ENTHALTEND NORBORNEN/DERIVAT FÜR GAS**

ODORANT COMPRISING NORBORNENE/DERIVATIVE FOR GAS

AGENT ODORANT COMPRENANT NORBORNENE/DÉRIVÉ POUR GAZ

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

• **CLAUSWITZ, Kai-Uwe**
35075 Gladenbach (DE)

(30) Priorität: **27.11.2000 DE 10058805**

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 025 315 US-A- 5 167 867

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.01.2004 Patentblatt 2004/04

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 198023**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
E15, AN 1980-40644C XP002206152 & JP 55
056190 A (SODA AROMATIC KK), 24. April 1980
(1980-04-24) in der Anmeldung erwähnt

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 199619**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
E13, AN 1996-185157 XP002206153 & JP 08
060167 A (TOKYO GAS CO LTD), 5. März 1996
(1996-03-05) in der Anmeldung erwähnt

(73) Patentinhaber: **Ticona GmbH**
65451 Kelsterbach (DE)

(72) Erfinder:
• **HAUBS, Michael**
55545 Bad Kreuznach (DE)

EP 1 381 659 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 eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Erdgas für die öffentliche Gasversorgung wird weltweit ausnahmslos mit schwefelhaltigen Odoriermitteln odorisiert. Beispielsweise werden Mercaptane oder Thiophene eingesetzt. Diese Stoffe werden zugesetzt, um dem an sich nahezu geruchlosen Erdgas einen Warngeruch zu geben. Obwohl sich die bisher eingesetzten Stoffe zur Odorierung sehr gut eignen, so wird bei deren Verbrennung dennoch Schwefeldioxid frei, das die Umwelt belastet. Außerdem ist man daran interessiert, auch odoriertes Erdgas dezentral für katalytische Prozesse einzusetzen, zum Beispiel zum Einsatz in Brennstoffzellen. Um die Aktivität der eingesetzten Katalysatoren nicht zu verringern, ist man daran interessiert, möglichst geringe Mengen an Schwefelverbindungen im Erdgas zu haben, die als Katalysatorgifte wirken. Deshalb sind bereits schwefelfreie Odorierungsmittel untersucht worden. In JP 55056190 werden 5-Ethylidene-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornene als schwefelfreie Odoriermittel verwendet, in JP 08060167 zusammen mit Pyrazinderivaten. DE 198 37 066 A1 beschreibt die Verwendung von Acrylsäureestern als schwefelfreie Odoriermittel. Nachteilig sind hierbei insbesondere die Absorptionsneigung der Odoriermittel im Erdreich, die Polymerisationsneigung der Acrylsäureester und die nicht ausreichende Flüchtigkeit der verwendeten Norbornenderivate und der vorgeschlagenen Mischungen. Odorierungsmittel müssen die im DVGW-Arbeitsblatt, G280 (DVGW- Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., Eschborn) genannten Grundanforderungen erfüllen. Diese sind im einzelnen:

- Warngeruchsintensität
- Warngeruchscharakter
- Toxizität
- Schadstoffkomponenten im Abgas
- Verdunstungsverhalten
- Stabilität und
- Detektierbarkeit.

[0002] Darüberhinaus ist es erwünscht, eine geringe Adsorptionsneigung des Odorierungsmittels an Rohrwandungen oder im Erdreich zu erzielen. Bei Leckagen im unterirdischen Rohrsystem durchwandert das Erdgas zunächst Erdschichten, in denen Odorierungsmittel adsorbiert werden können. Das Erdgas tritt dann geruchlos aus, was zu schweren Unfällen geführt hat. Ein weiteres wichtiges Sicherheitskriterium ist deshalb das Adsorptionsverhalten des Odorierungsmittels im Erdreich.

[0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Odorierungsmittel für Stadtgas aufzufinden, welches die oben genannten Grundsatzanforderungen erfüllt und eine geringe Adsorptionsneigung des Odorierungsmittels an Rohrwandungen und im Erdreich besitzt.

[0004] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Gemisch aus mindestens zwei Komponenten, wobei eine der Komponenten Norbornen oder ein Norbornenderivat und eine Komponente ein Verdünnungsmittel ist. In einer vorteilhaften Ausführung der vorliegenden Erfindung enthält das Odorierungsmittel für Gas Norbornen oder ein Norbornenderivat, ein Verdünnungsmittel und eine weitere Substanz. Es wurde überraschend gefunden, daß die erfindungsgemäßen Mischungen allen Anforderungen gerecht werden. Insbesondere besitzt das neue Odorierungsmittel hervorragende Adsorptionseigenschaften aufgrund des unpolaren Charakters des Norbornens.

[0005] Reines Norbornen ist als Odorierungsmittel weniger geeignet, da es bei Raumtemperatur fest ist (Schmelzpunkt: 45 °C). Eine wichtige Anforderung an Odorierungsmittel ist jedoch, daß der Trübungspunkt bei einer Temperatur von 30°C oder darunter liegt. Der Trübungspunkt ist die Temperatur, bei der ein flüssiges Odorierungsmittel eine Trübung infolge von Erstarrung der Schmelze oder des Ausfallens einer Komponente optisch zu beobachten ist. Das Verdünnungsmittel setzt daher den Trübungspunkt des Norbornens oder des Norbornenderivates herab. Mischungen von Norbornen oder Norbornenderivaten mit Verdünnungsmitteln erfüllen alle Anforderungen. Bei den erfindungsgemäß verwendbaren Norbornenderivaten handelt es sich im Allgemeinen um Verbindungen, die ein Norbornen oder Norbornangerüst enthalten, wobei jedoch das Grundgerüst des Bicyclus keine Heteroatome enthalten darf. Vorteilhaft eingesetzt werden können Norbornenderivate, wie Norbornencarbonsäuren, von Norbornen abgeleitete Alkohole, insbesondere jedoch unpolare Norbornenderivate. Diese Norbornenderivate können sein Norbornen oder Norbornadien, seine Derivate, mit Alkyl- oder Arylgruppen substituierte Norbornen- und Norbornadienderivate, insbesondere Norbornenderivate, die durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien oder Cyclopentadienderivaten, insbesondere Pentamethylcyclopentadien und ungesättigten Kohlenwasserstoffen hergestellt werden können, wie zum Beispiel 1,2,3,4,7-Pentamethylnorbornen, 5-Ethylidene-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornene. Als Norbornenderivate können auch gesättigte Verbindungen verwendet werden, die ein Norbornangerüst enthalten, wie zum Beispiel Camphan- Bornan- und auch Fenchan-Terpene sowie Trinorbornan und hiervon abgeleitete Verbindungen. Die geeigneten Norbornenderivate sind im Allgemeinen bekannt und zum Beispiel beschrieben in: Beilstein E IV 5: 394; Blechert, Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium, 28 (1980) 724-726; Buchbauer, Popp, Chemiker-Zeitung 107 (1983) 327-339; Burkert, Angew. Chem. 93 (1981) 602 f.; Kirk-Othmer (3.) 18: 436-442; Marchand, Stereochemical Applications of NMR Studies in Rigid Bicyclic

Systems, Weinheim verl. Chemie 1982; Ohn, Chem-Tech 10 (1980) Nr. 3, S. 183; Stein, Inform. Chimie 1982, Nr. 225, S. 179-182, worauf Bezug genommen wird.

[0006] Die Verdünnungsmittel sollten ein dem Norbornen ähnliches Verdampfungsverhalten haben; besonders geeignet sind daher Verbindungen, die Azeotrope oder azeotropähnliche Zusammensetzungen mit Norbornen bilden. Als Verdünnungsmittel eignen sich insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Petrolether, Benzin, Leichtbenzin, Methan, Ethan, Propan, Butan, Isobutan, sowie lineare und verzweigte Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, oder auch Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol und Diethylbenzol sowie allgemein substituierte Benzolderivate, insbesondere Benzolderivate, die mit Alkylresten substituiert sind, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten. Geeignet sind außerdem Ester, insbesondere Ameisensäureester Essigsäureester, Propionsäureester, Butansäureester und Valeriansäureester, insbesondere die Ester mit kurzkettigen aliphatischen Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, wie beispielsweise Ameisensäuremethylester und -ethylester sowie Essigsäureethylester. Auch lineare und cyclische Ether sind geeignet, wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, Dioxan und Isopropylmethylether. Bevorzugte Verdünnungsmittel für Verwendung mit Norbornen sind Essigsäureethylester und Propionsäureethylester, besonders bevorzugt sind aliphatische Ether, insbesondere Tetrahydrofuran, ganz besonders bevorzugt sind Kohlenwasserstoffe wie aromatische Kohlenwasserstoffe, Toluol und Xylol, insbesondere aliphatische Kohlenwasserstoffe, davon besonders bevorzugt sind Pentan, Hexan, Heptan, und deren Isomere sowie Petrolether. Als Petrolether wird im allgemeinen eine Mischung aus verschiedenen, niedrigsiedenden (etwa 50 bis 70°C) Kohlenwasserstoffen bezeichnet. Die Verdünnungsmittel können einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden. Die Verdünnungsmittel müssen mit Norbornen zumindest teilweise mischbar sein und einen Siedepunkt bei Normaldruck von 20 °C bis 200 °C haben. Die Verdünnungsmittel werden in einem Konzentrationsbereich von 10 Gewichtsprozent bis 80 Gewichtsprozent, bevorzugt von 20 bis 50 Gewichtsprozent eingesetzt. In einer vorteilhaften Ausführung der vorliegenden Erfindung ist Norbornen in dem Verdünnungsmittel löslich und das erfindungsgemäße Odoriermittel eine Lösung von Norbornen in dem Verdünnungsmittel.

[0007] Die Trübungspunkte der erfindungsgemäßen Mischungen liegen mindestens bei -30°C, vorteilhaft bei -40°C, insbesondere bei -41°C oder tieferen Temperaturen. Gegebenenfalls können noch weitere Substanzen zugesetzt werden, um den Warngeruchscharakter zu verbessern oder um als Stabilisatoren zu wirken, wie Antioxidantien. Der Konzentrationsbereich der weiteren Zusätze liegt im Bereich von 0.01 bis 10 Gewichtsprozent, bevorzugt im Bereich von 0.1 bis 5 Gewichtsprozent. Weitere bevorzugte Ausgestaltungen lassen sich den Ansprüchen entnehmen

Beispiele

[0008] Die Trübungspunkte der Beispiele betragen -30°C, soweit nicht anders angegeben.

Beispiel 1

[0009]

Norbornen: 60 Gewichtsprozent
Toluol: 40 Gewichtsprozent

Beispiel 2

[0010]

Norbornen: 65 Gewichtsprozent
Petrolether (Siedebereich 80-100°C): 35 Gewichtsprozent

Beispiel 3

[0011]

Norbornen: 70 Gew.-%
Petrolether (Siedebereich 50-70°C) 30 Gew.-%
Trübungspunkt: -41 °C

Patentansprüche

- 5 1. Odoriermittel für Gas enthaltend ein Gemisch aus mindestens zwei Komponenten, wobei eine der Komponenten Norbornen oder ein Norbornenderivat und eine Komponente ein Verdünnungsmittel ist, das Gemisch als Verdünnungsmittel 10 - 80 Gew.-% eines mit Norbornen oder dem Norbornenderivat zumindest teilweise mischbaren Kohlenwasserstoffs, Ethers, Esters oder einer Mischung aus diesen Substanzen mit einem Siedepunkt oder Siedebereich zwischen 20 und 200°C enthält und einen Trübungspunkt von weniger als -30 °C hat.
- 10 2. Odoriermittel für Gas nach Anspruch 1 enthaltend Norbornen oder ein Norbornenderivat, ein Verdünnungsmittel und eine weitere Substanz.
3. Odoriermittel nach Anspruch 1 oder 2, wobei als weitere Substanz eine Substanz zur Veränderung des Warngeruchscharakters, ein Stabilisator, ein Antioxidans oder eine Mischung aus davon enthalten ist.
- 15 4. Odoriermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die weitere Substanz zu 0,01 bis 10 Gew.-% enthalten ist
5. Odoriermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die weitere Substanz zu 0,1 bis 5 Gew.-% enthalten ist.
- 20 6. Odoriermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei als Norbornenderivat eine oder mehrere der folgenden Verbindungen eingesetzt werden: Norbornen, Norbornencarbonsäure, Norbornendicarbonsäure, von Norbornen abgeleitete Alkohole, Norbornadien, mit Alkyl- oder Arylgruppen substituierte Norbornenderivate, mit Alkyl- oder Arylgruppen substituierte Norbornadienderivate, mit Alkyl- oder Arylgruppen substituierte Norbornenderivate, Norbornenderivate, die durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadienderivaten wie Cyclopentadien oder Pentamethylcyclopentadien und ungesättigten Kohlenwasserstoffen hergestellt werden können, 1,2,3,4,7-Pentamethylnorbornen, Camphanterpene, Bornanterpene, Fenchanterpene, Trinorbornan und hiervon abgeleitete Verbindungen.
- 25 7. Odoriermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei als Verdünnungsmittel einer oder mehrere der folgenden Verbindungen verwendet werden: aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Petrolether, Benzin, Leichtbenzin, Methan, Ethan, Propan, Butan, Isobutan, lineare Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, verzweigte Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, auch Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Diethylbenzol, Benzolderivate, die mit Alkylresten substituiert sind, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, Ester, Ameisensäureester, Essigsäureester, Propionsäureester, Butansäureester, Valeriansäureester, Ester einer Carbonsäure mit kurzkettigen aliphatischen Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, Ameisensäuremethylester und Ameisensäureethylester, Essigsäureethylester, lineare Ether, cyclische Ether, Tetrahydrofuran, Dioxan Isobutylmethylether.
- 30 8. Odoriermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 enthaltend 20 bis 50 Gew.-% Verdünnungsmittel.
9. Odoriermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 enthaltend 10 bis 80 Gew.-% Norbornen oder eines Norbornenderivates.
- 35 10. Odoriermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 enthaltend weniger als 10 Gew.-% Norbornen oder eines Norbornenderivates.
11. Odoriermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet daß** es ein binäres oder ternäres Azeotrop von Norbornen oder Norbornenderivaten enthält..
- 50 12. Odoriermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine Mischung aus 70 Gew.-% Norbornen und 30 Gew.-% Petrolether ist.
- 55 13. Verwendung einer Mischung aus Norbornen oder Norbornenderivaten, einem Verdünnungsmittel und gegebenenfalls weiteren Additiven nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 als Odoriermittel für Stadtgas.

Claims

1. An odorant for gas, comprising a mixture of at least two components, where one of the components is norbornene or a norbornene derivative, and one component is a diluent, the mixture comprises as a diluent 10-80% by weight of such a hydrocarbon, an ether or an ester as is at least partially miscible with norbornene or with the norbornene derivative, or of a mixture of these substances having a boiling point or range between 20 and 200°C, and has a cloud point of less than -30°C.
2. The odorant for gas as claimed in claim 1, comprising norbornene or a norbornene derivative, a diluent and a further substance.
3. The odorant as claimed in claim 1 or 2, where the further substance present is a substance for changing the warning odor character, a stabilizer, an antioxidant or a mixture thereof.
4. The odorant as claimed in one or more of claims 1 to 3, where the further substance is present in an amount of from 0.01 to 10% by weight.
5. The odorant as claimed in one or more of claims 1 to 4, where the further substance is present in an amount of from 0.1 to 5% by weight.
6. The odorant as claimed in one or more of claims 1 to 5, where the norbornene derivative used is one or more of the following compounds: norbornene, norbornenecarboxylic acid, norbornenedicarboxylic acid, alcohols derived from norbornene, norbornadiene, norbornene derivatives substituted by alkyl or aryl groups, norbornadiene derivatives substituted by alkyl or aryl groups, norbornane derivatives substituted by alkyl or aryl groups, norbornene derivatives which can be prepared by Diels-Alder reaction of cyclopentadiene derivatives, such as cyclopentadiene or pentamethylcyclopentadiene, and unsaturated hydrocarbons, 1,2,3,4,7-pentamethylnorbornene, camphane terpenes, bornane terpenes, fenchane terpenes, trinorbornane and compounds derived therefrom.
7. The odorant as claimed in one or more of claims 1 to 6, where the diluent used is one or more of the following compounds: aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, petroleum ether, benzine, light benzine, methane, ethane, propane, butane, isobutane, linear hydrocarbons having 5 to 10 carbon atoms, branched hydrocarbons having 5 to 10 carbon atoms, also benzene, toluene, xylenes, ethylbenzene, diethylbenzene, benzene derivatives which are substituted by alkyl radicals which contain 1 to 4 carbon atoms, esters, formic esters, acetic esters, propionic esters, butanoic esters, valeric esters, esters of a carboxylic acid with short-chain aliphatic alcohols, such as methanol, ethanol, propanol or butanol, methyl formate and ethyl formate, ethyl acetate, linear ethers, cyclic ethers, tetrahydrofuran, dioxane isobutyl methyl ether.
8. The odorant as claimed in one or more of claims 1 to 7, comprising 20 to 50% by weight of diluent.
9. The odorant as claimed in one or more of claims 1 to 8, comprising 10 to 80% by weight of norbornene or a norbornene derivative.
10. The odorant as claimed in one or more of claims 1 to 9, comprising less than 10% by weight of norbornene or a norbornene derivative.
11. The odorant as claimed in one or more of claims 1 to 10, which comprises a binary or ternary azeotrope of norbornene or norbornene derivatives.
12. The odorant as claimed in claim 1, which is a mixture of 70% by weight of norbornene and 30% by weight of petroleum ether.
13. The use of a mixture of norbornene or norbornene derivatives, a diluent and optionally further additives according to one or more of claims 1 to 12 as odorant for town gas.

Revendications

1. Agent odorant pour du gaz, contenant un mélange d'au moins deux composants, un des composants étant le

norbornène ou un dérivé du norbornène et un composant étant un diluant, le mélange contenant comme diluant 10 - 80% en poids d'un hydrocarbure, d'un éther, d'un ester ou d'un mélange de ces substances, au moins partiellement miscible avec le norbornène ou le dérivé du norbornène, présentant un point d'ébullition ou une plage d'ébullition entre 20 et 200°C et présentant un point de trouble inférieur à -30°C.

2. Agent odorant pour du gaz selon la revendication 1 contenant du norbornène ou un dérivé du norbornène, un diluant et une autre substance.
3. Agent odorant selon la revendication 1 ou 2, contenant comme autre substance une substance destinée à modifier le caractère d'odeur d'avertissement, un stabilisateur, un antioxydant ou un mélange de ceux-ci.
4. Agent odorant selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, l'autre substance étant contenue à raison de 0,01 à 10% en poids.
5. Agent odorant selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, l'autre substance étant contenue à raison de 0,1 à 5% en poids.
6. Agent odorant selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, dans lequel on utilise comme dérivé du norbornène un ou plusieurs des composés suivants : le norbornène, l'acide norbornènedicarboxylique, l'acide norbornènedicarboxylique, des alcools dérivés du norbornène, le norbornadiène, des dérivés du norbornène substitués par des groupes alkyle ou aryle, des dérivés du norbornadiène substitués par des groupes alkyle ou aryle, des dérivés du norbornène qui peuvent être préparés par une réaction de Diels-Alder de dérivés du cyclopentadiène tels que le cyclopentadiène ou le pentaméthylcyclopentadiène et des hydrocarbures insaturés, le 1,2,3,4,7-pentaméthylnorbornène, les camphaneterpènes, les bornaneterpènes, les fenchaneterpènes, le trnorbornane et les composés dérivés de ceux-ci.
7. Agent odorant selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, dans lequel on utilise comme diluant un ou plusieurs des composés suivants: les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques, les éthers de pétrole, l'essence, l'essence légère, le méthane, l'éthane, le propane, le butane, l'isobutane, les hydrocarbures linéaires comprenant 5 à 10 atomes de carbone, les hydrocarbures ramifiés comprenant 5 à 10 atomes de carbone, également le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le diéthylbenzène, les dérivés du benzène, qui sont substitués par des radicaux alkyle qui contiennent 1 à 4 atomes de carbone, les esters, les esters de l'acide formique, les esters de l'acide acétique, les esters de l'acide propionique, les esters de l'acide butanoïque, les esters de l'acide valériannique, les esters d'un acide carboxylique avec des alcools aliphatiques à courte chaîne tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol ou le butanol, l'ester méthylique de l'acide formique et l'ester éthylique de l'acide formique, l'ester éthylique de l'acide acétique, les éthers linéaires, les éthers cycliques, le tétrahydrofuranne, le dioxanne, l'isobutylméthyléther.
8. Agent odorant selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7 contenant 20 à 50% en poids de diluant.
9. Agent odorant selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8 contenant 10 à 80% en poids de norbornène ou d'un dérivé du norbornène.
10. Agent odorant selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9 contenant moins de 10% en poids de norbornène ou d'un dérivé du norbornène.
11. Agent odorant selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'il** contient un azéotrope binaire ou ternaire du norbornène ou de dérivés de norbornène.
12. Agent odorant selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un mélange de 70% en poids de norbornène et de 30% en poids d'éther de pétrole.
13. Utilisation d'un mélange de norbornène ou de dérivés de norbornène, d'un diluant et le cas échéant d'autres additifs selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 12 comme agent odorant pour le gaz de ville.