

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-519112

(P2008-519112A)

(43) 公表日 平成20年6月5日(2008.6.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C10L 3/10 (2006.01)	C10L 3/00	C 4H006
C07C 13/24 (2006.01)	C07C 13/24	
C07C 13/26 (2006.01)	C07C 13/26	
C07C 13/271 (2006.01)	C07C 13/271	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-539442 (P2007-539442)	(71) 出願人	501105842
(86) (22) 出願日	平成17年11月8日 (2005.11.8)		ジボダン エス エー
(85) 翻訳文提出日	平成19年6月28日 (2007.6.28)		スイス国 1214 ヴェルニエ、シュ
(86) 国際出願番号	PCT/CH2005/000655		マン ドラ パルフュムリー 5番
(87) 国際公開番号	W02006/050630	(74) 代理人	100102842
(87) 国際公開日	平成18年5月18日 (2006.5.18)		弁理士 葛和 清司
(31) 優先権主張番号	04300771.5	(74) 代理人	100119024
(32) 優先日	平成16年11月9日 (2004.11.9)		弁理士 望月 史郎
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100124969
(31) 優先権主張番号	05290717.7		弁理士 井上 洋一
(32) 優先日	平成17年3月2日 (2005.3.2)	(74) 代理人	100135943
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 三橋 規樹
		(74) 代理人	100133134
			弁理士 高河原 芳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス着臭剤

(57) 【要約】

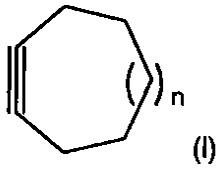
本発明は、C7～C9のシクロアルキンの、ガス着臭剤としての使用、ガスの着臭方法、および該シクロアルキンを含む燃料ガスに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)

【化 1】



10

式中、

n は、1、2、または3であり、および
 最大2個の水素原子が、メチル基によって置換されている、
 で表されるシクロアルキンの、燃料ガス着臭剤としての使用。

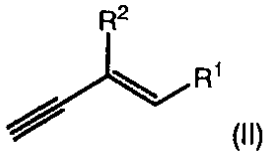
【請求項 2】

請求項 1 に記載のシクロオクチンの、燃料ガス着臭剤としての使用。

【請求項 3】

式 (II)

【化 2】



20

式中、

R¹ は、水素、メトキシ、またはエトキシであり、およびR² は、水素、またはメチルである、

で表されるアルキンを伴う、請求項 1 または 2 に記載の式 (I) で表されるシクロアルキンの、燃料ガス着臭剤としての使用。

【請求項 4】

ピラジンおよび / または硫黄化合物を伴う、請求項 1 または 3 に記載の燃料ガス着臭剤としての使用。

30

【請求項 5】

a) 5 ~ 100 重量%、好ましくは少なくとも 10% の、少なくとも一つの式 (I) で表されるシクロアルキン

b) 最大 95 重量% の、少なくとも一つの式 (II) で表されるアルキン

c) 最大 10 重量% の、ピラジン

d) 最大 60 重量% の、硫黄化合物

を含む、ガス着臭剤。

【請求項 6】

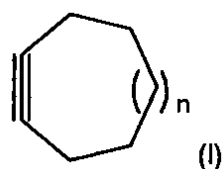
請求項 5 に記載のガス着臭剤を含む、燃料ガス。

40

【請求項 7】

有効量の式 (I)

【化 3】



式中、

50

n は、1、2、または3であり、および最大2個の水素原子が、メチル基によって置換されている、で表される少なくとも一つのシクロアルキンの、燃料ガスへの導入を含む、前記燃料ガスの着臭方法。

【請求項8】

有効量の請求項5に記載のガス着臭剤の、燃料ガスへの導入を含む、燃料ガスの着臭方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、C7～C9のシクロアルキンのガス着臭剤としての使用、ガスの着臭方法、および該シクロアルキンを含む燃料ガスに関する。

【背景技術】

【0002】

それらの起源および高純度に関係して、燃料ガスは実質的に無臭である。もし、時間に遅れずに、漏洩に気付くことがなければ、高い危険性を有する爆発性の混合物が、すみやかに形成され得る。それゆえに、安全性の理由から、ガスは、着臭剤を添加することにより着臭されている。例えばテトラヒドロチオフェン（THT）は、欧州連合の全領域において、都市ガスの着臭剤として、通常単独の着臭剤として、使用されている。北米では、ターシャルブチルメルカプタンが、時に、他のアルキルメルカプタン、ならびに種々の硫化物および二硫化物とともに、主要な着臭剤として広く使用されている。液化石油ガス用には、例えばエチルメルカプタンが、着臭剤の一つとして使用されている。

【0003】

これらの化合物は、それらの、とても強い、不快な、そして独特の臭いのために、特によく着臭剤としての用途に適している。さらにまた、それらは大変長い間使用されているため、今日では、それらは全世界的に可燃性ガスと関係があり、そのため、すぐに知覚でき、かつよく認識されるガス漏れの警告のための要求に応じている。しかしながら、環境の側面と関連して、そのような着臭されたガスの燃焼の間に、二酸化硫黄が形成されるため、硫化物化合物は不適切である。さらに、硫黄を基にした化合物は、 H_2S に変換されたときに、燃料電池の電極触媒の有害物であることが知られており、これは結果として、燃料電池の性能の深刻な低下をもたらす。

【0004】

ガス着臭剤としての高い適合性のためには、化合物、または化合物の混合物、例えば組成物は、多数の要求を満たさなければならない。特に、混同の危険性を避けるため、ガス着臭剤の臭いには次のことが要求される：

十分に特徴的であり、他の香りと認識される危険性がとても小さいこと。理想的には、現在のガス着臭剤の臭いであると、ただちに連想されるべきである。なぜならば、それらの広範な使用が、使用者の大多数に対して、ガスの臭いとして容易に認識させるからである。

誰もが、平均的な嗅覚と平均的な生理学的条件において、臭いに気付けるように、燃料ガスの爆発限界よりも数桁低い、探知のしきい値を有すること。

さらにガス着臭剤は、燃料ガスの保存および輸送の条件下で、安定でなければならない。

【0005】

いくつかの試みが、燃料ガス中のガス着臭剤としての硫黄化合物の使用を、置き換えるか、または少なくとも減じるために行われてきた。例えばDE-A 19837066は、アクリル酸アルキルエステルおよび窒素化合物の、混合物の使用を記述している。例えばブチン-1、ビニルアセチレンおよびヘキセンのようなアルキン、ならびにアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸アリール、プロピオン酸エチル、n-酪酸メチル、およびイソ酪酸メチルの群から選択された少なくとも二つの化合物を含む燃料

10

20

30

40

50

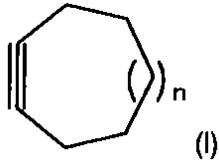
ガス着臭剤が、JP-A-55-104393 (要約)に開示されている。アクリル酸アルキルエステルの問題点は、それらの臭いのノート (notes) が、例えば特定のアクリル系プラスチックおよび塗料と、とても似ていることである。

【発明の開示】

【0006】

したがって、ガス着臭剤として特に適した、代替的な着臭剤を見つけることへの、継続的な需要がある。驚いたことには、特定のシクロアルキンが、燃料ガスのためのガス着臭剤として、特に適切であることが見出された。したがって、本発明は、その側面の一つとして、式 (I) で表されるシクロアルキンの、燃料ガス着臭剤としての使用に関する。

【化1】



10

【0007】

式中、

n は、1、2、または3であり、および

最大2個の水素原子が、例えば0、1、または2個の水素原子が、メチル基によって置換されている、

20

で表される前記シクロアルキン。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

ガス着臭剤として、特に好ましくは、シクロオクチンである。この発明の意義の範囲内における使用において、ガス着臭剤の用語は、単独の臭気化合物、およびそのような臭気化合物の混合物の、両方に関するものでよい。燃料ガスは、一般的に、発電所における燃焼によって発電に使用され、または建物の暖房、照明および調理の過程において使用される。それらはまた、改質として一般に知られているプロセスによって、水素燃料電池に使用するため水素の生成に使用することができる。この出願の意義の範囲内における使用において、燃料ガスの用語は、第一のまたは第二のエネルギー源として使用される、可燃性の水素または炭化水素ガスを表す。それらは、通常気温および気圧 (25 ; 1000 m b a r) において、気体の形態であるが、輸送と保存の利便性のために、液体の形態に加工されても良い。

30

【0009】

燃料ガスは、これらに制限されないが、都市ガス、液体の形態を含む天然ガス、液化石油ガス (LPG、これは、石油から分離されたアルカンの混合物であり、本質的にブタンおよびプロパンからなる)、および水素ガスの用語を含む。アセチレンのようなアルキンはまた、燃料ガスとして適切である。ジエチルエーテルのような酸化された炭化水素、これは、燃焼によるエネルギー源として、または燃料電池用の水素ガスを生成するために使用

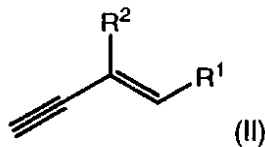
40

【0010】

驚いたことには、式 (I) で表されるシクロアルキンが、式 (II) で表されるアルキンと組み合わせられるときに、本発明のガス着臭剤の臭いは、さらに好適になることが見出された。

式 (II)

【化 2】



式中、

R^1 は、水素、メトキシ基、またはエトキシ基であり、および

R^2 は、水素、またはメチル基である、

で表される前記アルキン。

特に好ましい、式 (I) で表される化合物は、1 - メトキシ - ブテン - 3 - イン、および 2 - メチル - ブテン - 3 - インからなる群より選択されて良い。

したがって、本発明のさらなる側面は、

a) 少なくとも一つの式 (I) で表されるシクロアルキン、および

b) 少なくとも一つの式 (II) で表されるアルキン

を含む組成物の、燃料ガス着臭剤としての使用に関する。

【0011】

他の態様において、本発明の化合物は、既知のガス着臭剤、例えば硫黄化合物、および非硫黄化合物と組み合わせて使用しても良い。特に好ましくは、非硫黄系ガス着臭剤、例えばピラジンの組み合わせである。燃料ガス着臭剤は、ガス着臭剤の総量に基づいて、好ましくは最大 10 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 5.5 重量%のピラジンを含む。硫黄化合物のガス着臭剤と組み合わせる場合には、ガス着臭剤の総量に基づいて、好ましくは最大 60 重量%、より好ましくは 1 ~ 30 重量%、例えば 1 ~ 10 重量%の、少なくとも一つの硫黄化合物またはそれらの混合物を含む。

【0012】

適切なピラジンとしては、これらに限定されないが、メチルエチルピラジン、メトキシイソブチルピラジン、およびメトキシメチルピラジンが挙げられる。さらに適切なピラジンは、JP-A-08-60167に開示されており、これを参照することによって取り込まれる。本発明の化合物と、少量のピラジンとの混合により、さらに良い結果を達成することができる。

【0013】

適切な硫黄化合物としては、これらに限定されないが、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルメルカプタン、例えば tert - ブチルメルカプタンおよびエチルメルカプタン、アリールメルカプタン、例えばベンジルメルカプタン、有機硫化物および有機二硫化物、例えば硫化ジメチル、硫化工チルメチル、ならびにテトラヒドロチオフェンおよびそれらの誘導体、からなる群より選択された化合物が挙げられる。

【0014】

したがって、本発明のさらなる側面は、

a) 5 ~ 100 重量%、好ましくは少なくとも 10 %の、少なくとも一つの式 (I) で表されるシクロアルキン

b) 最大 95 重量% (例えば 0 ~ 95 重量%) の、好ましくは最大 90 重量%の、少なくとも一つの式 (II) で表されるアルキン、および

c) 最大 10 重量% (例えば 0 ~ 10 重量%) の、好ましくは最大 5 重量%のピラジン

d) 最大 60 重量% (例えば 0 ~ 60 重量%) の、好ましくは最大 30 重量%の、少なくとも一つの硫黄化合物

を含む、ガス着臭剤である。

【0015】

抗酸化物質のような他の添加剤もまた、着臭剤、または直接に着臭された燃料ガスへ、添加しても良い。適切な抗酸化物質としては、これらに限定されないが、tert - ブチルヒドロキシアニソール、2, 5 - ジ - tert - ブチル - フェノール (イオノール)、

10

20

30

40

50

ヒドロキノンモノメチルエーテル、*a*-トコフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチル
 パラクレゾール、および *tert*-ブチルヒドロキシトルエンが挙げられる。

【0016】

本発明のさらなる側面は、

a) 5 ~ 100 重量%、好ましくは少なくとも10%の、少なくとも一つの式(I)で表
 されるシクロアルキン

b) 最大95重量%(例えば0~95重量%)の、好ましくは最大90重量%の、少なく
 とも一つの式(II)で表されるアルキン、および

c) 最大10重量%(例えば0~10重量%)の、好ましくは最大5重量%のピラジン、
 好ましくはメチルエチルピラジン、メトキシイソブチルピラジン、およびメトキシメチル
 ピラジンからなる群より選択されたピラジン

10

d) 最大60重量%(例えば0~60重量%)の、好ましくは最大30重量%の硫黄化合
 物、好ましくは *tert*-ブチルメルカプタン、エチルメルカプタン、ベンジルメルカプ
 タン、硫化ジメチル、硫化エチルメチル、およびテトラヒドロチオフェンからなる群より
 選択された硫黄化合物

を含むガス着臭剤を、含む燃料ガスである。

【0017】

ガス中における着臭剤の用量は、主として着臭剤の組成に依存するが、1~約100 p
 pmの間で変更して良く、好ましくは5~50 ppmの間であり、さらに好ましくは20
 ~40 ppmの間である。

20

【0018】

さらに、本発明は、前述したように、少なくとも一つのシクロアルキンの、有効量の着
 臭剤としての導入を含む、燃料ガスの着臭方法に関する。本発明のガス着臭剤は室温で液
 体であり、そのため、必要に応じた着臭剤の組成の調製や、着臭剤/着臭剤組成物の燃料
 ガスへの混合の両方ともに、厳密ではなく、当該技術分野の当業者に知られた方法や機器
 を使用して良い。

【実施例】

【0019】

ここで、本発明は、以下の例に限定されないことに言及して、さらに記述する。

【0020】

30

例1：ガス着臭剤組成物

表1は、本発明に記載の好ましいガス着臭剤A~K、および参照としてガス着臭剤1~
 3を示す。

【0021】

【表 1】

表 1:

着臭剤	CYC	MET	MEP	MMP	他の化合物
A	10	90			
B	10				90 (プロピン)
C	10	89	1		
D	10	89.5		0.5	
E	100				
F	10				90 (2ME)
G		100			
H	8	72			20 (TBM)
I	8	72			20(THT)
J	8	72			14 (DMS), 6 (TBM)
K	80				20 (TBM)
1					100 (THT)
2*			2.5		60 (EAC), 37.5 (MAC)
3**					ラボガス (Labogaz)

重量%

【 0 0 2 2 】

* : Gasodor S-FREE (登録商標) は、Gas und Wasserfach, Gas, Erdgas 142/11 732, 77 9-780, 782-784 (November 2001)、に開示されている。

** : 着臭剤としての硫黄化合物を混合した、商業的なプロパン/ブタンガスガス。Camp ingaz (登録商標) として、フランスで販売されている。

【 0 0 2 3 】

以下の略語が、図 1 で使用されている :

C Y C : シクロオクチン

M E T : 1 - メトキシ - ブテン - 3 - イン

2 M E : 2 - メチル - 1 - ブテン - 3 - イン

M E P : メチルエチルピラジン

10

20

30

40

50

MMP : メトキシメチルピラジン
 TBM : tert - ブチルメルカプタン
 THT : テトラヒドロチオフェン
 DMS : 硫化ジメチル
 EAC : アクリル酸エチル
 MAC : アクリル酸メチル

【0024】

例2 : 既知のガス着臭剤との比較研究

用量40ppmの、着臭剤A、B、E～I、1、2、または3(例1、表1)を含む、イソブタンガスエアロゾルが準備された。エアロゾルは、7m³の区画に噴霧され、区画のドアの小さなポートを通して、ガスの臭いに精通した30人の被験者によって、においを嗅がれた。彼らは、ガスの臭いを念頭に置いて、4点満点制での臭いの評価を質問された。(4 = 完全に一致(例えばガスの臭いと同じ)、3 = ほとんど一致、2 = ほとんど不一致、および1 = 完全に不一致)。着臭剤は、目隠しをして試験され、被験者は組成物を知らなかった。結果を表2に記載する。

10

【0025】

【表2】

表2:

着臭剤	類似性	着臭剤	類似性
A	2.56	I	3.53
B	1.63	J	3.06
E	2.33	1	3.88
F	1.88	2	1.84
G	2.33	3	3.90
H	2.41		

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/CH2005/000655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C10L3/00 C07C11/30		
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) C10L C07C		
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, PAJ, WPI Data, API Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 982 883 A (ETTER ET AL) 28 September 1976 (1976-09-28) column 5, lines 4-7; claim 1 column 6, lines 1-4	5, 6
A	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) cited in the application abstract -/--	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 27 March 2006		Date of mailing of the international search report 06/07/2006
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/CH2005/000655

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	COMETTO-MUNIZ J E ET AL: "Sensory reactions of nasal pungency and odor to volatile organic compounds: The alkylbenzenes" AMERICAN INDUSTRIAL HYGIENE ASSOCIATION JOURNAL V55 N.9 811-17 . ISSN: 0002-8894., September 1994 (1994-09), XP002365881 the whole document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/CH2005/000655

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3982883	A	28-09-1976	NONE
JP 55104393	A	09-08-1980	NONE

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 クラフト, フィリップ

スイス国 シーエイチ - 8 6 0 0 デューベンドルフ、キルヒバツハシュトラーセ 4

(72)発明者 ミュラー, ウルス

スイス国 シーエイチ - 8 6 0 0 デューベンドルフ、ヘルミコンシュトラーセ 3 1

(72)発明者 ショート, ジョン, ノルマン

フランス共和国 エフ - 9 5 2 9 0 ルイル アダム、リュウ ドゥ エロン ソンドレ 1 9

Fターム(参考) 4H006 AA03 AB14 AB80