

(19)



(11)

EP 1 927 646 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
10.10.2012 Patentblatt 2012/41

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

(21) Anmeldenummer: **07121167.6**

(22) Anmeldetag: **21.11.2007**

(54) **Odoriermittel mit verbesserter Stabilität**

Odourising agent with improved stability

Agent odorant doté d'une stabilité améliorée

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

(30) Priorität: **28.11.2006 DE 202006018157 U**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.06.2008 Patentblatt 2008/23

(73) Patentinhaber:

- **Symrise AG**
37603 Holzminden (DE)
- **Open Grid Europe GmbH**
45141 Essen (DE)

(72) Erfinder:

- **Mansfeld, Gerd**
37632 Eschershausen (DE)
- **Rohde, Ute**
82282 Unterschweinbach (DE)
- **Henke, Fritz**
37603 Holzminden (DE)
- **Kaesler, Heribert**
44797 Bochum (DE)

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

(56) Entgegenhaltungen:

WO-A-2005/061680 WO-A-2005/063945
DE-U1-202006 014 741

EP 1 927 646 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft (vorzugsweise schwefelfreie) Odoriermittel umfassend oder bestehend aus (A) Acrylsäuremethylester und/oder -ethylester, (B) 2,3 -Methylethylpyrazin, (C) Hydrochinonmonomethylether und (D) tert.-Butylhydroxytoluol und/oder Butylhydroxyanisol in bestimmten Konzentrationen. Der Anteil an Hydrochinonmonomethylether ist dabei sehr gering. Die Erfindung betrifft auch ein entsprechendes Brenngas (vorzugsweise Erdgas) mit einem Methananteil von mindestens 60 Gew.-%, welches einen Anteil an dem erfindungsgemäß Odoriermittel umfasst.

[0002] Beschrieben wird auch ein Verfahren zur Odorierung eines solchen Brenngases.

[0003] 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.

[0004] Unter Gasodorierung versteht man den Zusatz geruchsintensiver, als Warn- oder Alarmstoffe wirkender Substanzen (Odoriermittel) zu Gasen, die keinen signifikanten Eigengeruch aufweisen, d.h. zu ansonsten im Wesentlichen oder gänzlich geruchlosen Gasen.

[0005] Erdgas besteht hauptsächlich aus Methan (typische Methangehalte liegen im Bereich 50 bis 99 Gew.-%, meistens im Bereich 60 bis 99 Gew.-% und üblicherweise 80 bis 99 Gew.-%) und kann, je nach Herkunft, daneben unterschiedliche Anteile an Ethan, Propan und höhermolekularen Kohlenwasserstoffen enthalten. Erdgas H (H = High) weist einen Methan-Anteil von 87 bis 99,1 Vol% auf, Erdgas L (L = Low) enthält in der Regel 79,8 bis 87 Vol.-% Methan.

[0006] Auf Grund seines hohen Reinheitsgrades ist das heute im öffentlichen Netz verwendete, üblicherweise aus Erdgas gewonnene Gas an sich nahezu geruchlos.

[0007] Wenn Leckagen nicht rechtzeitig bemerkt werden, bauen sich schnell explosionsfähige Gas/Luft-Gemische mit hohem Gefahrenpotenzial auf.

[0008] 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 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. Das Odoriermittel muss nicht nur unangenehm und unverwechselbar riechen, sondern vor allem eindeutig einen Warngeruch darstellen. Daher darf der Geruch des odorierten Gases dem Menschen nicht aus dem Alltag, z.B. aus Küche und Haushalt, geläufig sein. In Deutschland werden zurzeit etwa 90 % des Brauchgases mit Tetrahydrothiophen (THT) odoriert (12 - 25 mg / m³); daneben ist auch noch die Odorierung mit Mercaptanen üblich.

[0009] 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.

[0010] THT alleine ist 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 in größerem Maße Schwefeloxide als Verbrennungsprodukte anfallen.

[0011] Da allgemein eine Reduzierung oder Vermeidung von Schwefelverbindungen angestrebt wird, wurden bereits Versuche unternommen, schwefelarme bzw. schwefelfreie Odoriermittel zu entwickeln.

[0012] JP-B-51-007481 erwähnt, dass Acrylsäurealkylester wie Methylacrylat, Ethylacrylat und Butylacrylat bekanntermaßen schwache Odoriereigenschaften für Brenngase aufweisen und diesbezüglich praktisch keine Bedeutung haben. Das Dokument beschreibt und beansprucht Allylacrylat als wirksame Odorierkomponente.

[0013] US 4,487,613 schlägt Odoriermittel für Brenngase mit einem hohem Anteil schwefelhaltiger Verbindungen vor, welche zusätzlich die warngeruchsverstärkenden Verbindungen 2-Methoxy-3-isobutylpyrazin und/oder 4-Methyl-4-mercapto-2-pentanone enthalten. Die gemäß US 4,487,613 offenbarten Odoriermittel können auch geringe Anteile an Acrylsäuremethylester enthalten.

[0014] In EP 1 109 881 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. Gemäß EP 1 109 881 werden vorzugsweise zusätzlichen Antioxidantien eingesetzt; bevorzugt eingesetzte Antioxidantien sind Butylhydroxyanisol, tert.-Butylhydroxytoluol (Jonol), Hydrochinonmonomethylether und α -Tocopherol. Die Antioxidantien werden bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2, speziell 0,1 bis 1 Gewichtsteilen pro 1 000 Gewichtsteile Acrylsäurealkylester eingesetzt. Unter anderem sind folgende Mischungen konkret offenbart:

Ethylacrylat	885 g
Methylacrylat	100 g
2,3-Methylethylpyrazin	14g
Jonol	1 g

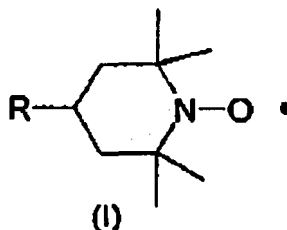
und

Ethylacrylat	320 g
Methylacrylat	633 g
2,3-Diethylpyrazin	34 g
2,3-Methylethylpyrazin	12 g
Jonol	1 g

[0015] WO 2005/063945 offenbart Neutralisationsmittel zur geruchlichen Neutralisation eines mindestens einen Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester oder mindestens einen Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester umfassenden Gasodoriermittels.

[0016] DE 20 2006 014 741 offenbart Odoriermittel umfassend oder bestehend aus

- (A) zumindest 75 Gew.-% Acrylsäuremethylester und/oder Acrylsäureethylester,
- (B) 2-19,5 Gew.-% Tetrahydrothiophen (THT),
- (C) 5-50 ppm Hydrochinonmonomethylether, sowie keiner, einer oder beiden Komponenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- (D) 0,025-0,2 Gew.% Butylhydroxytoluol und/oder Butylhydroxyanisol und
- (E) 5-500 ppm einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I)



wobei

R gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, -OH, -NH₂, -O₂CR¹ und -NOCR¹, wobei R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, bezogen auf das Gesamtgewicht des Odoriermittels.

[0017] WO 2005/061680 offenbart die Verwendung einer Mischung enthaltend A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₈-alkylester; B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₁₂-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide; C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₁-C₆-Carbonsäuren, der C₁-C₈-Aldehyde, der C₈-C₁₄-Phenole, der C₇-C₁₄-Anisole oder der C₄-C₁₄ Pyrazine; D) gegebenenfalls ein Antioxidans zur Odorierung von Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%.

[0018] Es wurden nun noch stabilere (vorzugsweise schwefelfreie) Odoriermittel zur Odorierung von Erdgas bzw. hauptsächlich aus Methan bestehenden Brenngasen gesucht, die vorzugsweise in ihren Eigenschaften den bisher bekannten Odoriermitteln überlegen sind, wobei neben der Qualität des Warngeruchs auch die Lagerstabilität des Odoriermittels von Bedeutung ist, damit die Qualität des Warngeruchs auch über einen längeren (Lagerungs)Zeitraum gewährleistet werden kann.

[0019] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine (vorzugsweise schwefelfreie) Mischung (nachfolgend als "Odoriermittel" bezeichnet) umfassend oder (im Wesentlichen) bestehend aus den folgenden Komponenten:

(A) zumindest 90 Gew.-% Acrylsäuremethylester und/oder Acrylsäureethylester.

(B) 1 - 4 Gew.-% 2,3-Methylethylpyrazin (MEP),

(C) 5 - 50 ppm Hydrochinonmonomethylether,
und

(D) 0,025 - 0,25 Gew.-% tert.-Butylhydroxytoluol (Jonol) und/oder Butylhydroxyanisol,

bezogen auf das Gesamtgewicht des Odoriermittels, wobei das Odorierungsmittel weder Tetrahydrothiopen, noch tert.-Butylmercaptan noch Ethylmercaptan umfasst.

[0020] In der Praxis relevant ist auch ein entsprechendes Verfahren zur Odorierung von Brenngasen mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-% (vorzugsweise Erdgas) mit einem erfindungsgemäßen Odoriermittel. Hierbei wird dem Brenngas ein erfindungsgemäßes Odoriermittel zugesetzt. Hinsichtlich bevorzugter Ausgestaltungen sei auf die Angaben zu den bevorzugten erfindungsgemäßen Odoriermitteln und deren Verwendungen verwiesen, die entsprechend gelten.

[0021] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-% umfassend ein erfindungsgemäßes Odoriermittel. Hinsichtlich der bevorzugten Odoriermittel zum Einsatz in erfindungsgemäßen Brenngasen sei auf die nachfolgenden Ausführungen zu bevorzugten Odoriermitteln verwiesen.

[0022] Das zu odorierende Brenngas beziehungsweise das erfindungsgemäße Brenngas weist einen Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt von mindestens 70 Gew.-% und besonders bevorzugt von mindestens 75 Gew.-% auf.

[0023] Die Gesamtmenge an Acrylsäuremethylester und/oder Acrylsäureethylester (Komponente (A)) in den erfindungsgemäßen Odoriermitteln beträgt zumindest 90 Gew.-%, bevorzugt zumindest 95 Gew.-%.

[0024] Die erfindungsgemäßen Odoriermittel enthalten vorzugsweise Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester. Dabei liegt das bevorzugte Gewichtsverhältnis von Acrylsäuremethylester zu Acrylsäureethylester im Bereich 9 : 1 - 1 : 9, vorzugsweise im Bereich 7 : 3 - 3 : 7, insbesondere im Bereich 3 : 1 - 1 : 4. Ganz besonders bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Acrylsäuremethylester zu Acrylsäureethylester im Bereich 1 : 1 - 1 : 3.

[0025] Die Verbindung 2,3-Methylethylpyrazin (Komponente (B)) ist in den erfindungsgemäßen Odoriermitteln zu 1 - 4 Gew.-%, bevorzugt zu 1,5 - 3 Gew.-%, enthalten.

[0026] Die Verbindung Hydrochinonmonomethylether (4-Methoxyphenol, MeHQ) (Komponente (C)) ist in den erfindungsgemäßen Odoriermitteln in sehr geringen Mengen enthalten, die im Bereich von 5 - 50 ppm, bevorzugt 10 - 20 ppm liegen, weiter bevorzugt im Bereich von 12 - 18 ppm. Der Einsatz größerer Mengen der Komponente (C) ist überraschender Weise zum Erreichen einer hohen Stabilität des Odoriermittels nicht erforderlich.

[0027] Erfindungsgemäße Odoriermittel umfassen ferner als Komponente (D) eine Gesamtmenge von 0,025 - 0,25 Gew.-% Butylhydroxytoluol (BHT, Jonol, 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol, E 321) und/oder Butylhydroxyanisol (BHA, E 320), bevorzugt im Bereich von 0,05 - 0,15 Gew.-%, weiter bevorzugt im Bereich von 0,08 - 0,12 Gew.-%. Der Einsatz von Butylhydroxytoluol ist dabei bevorzugt.

[0028] Aufgrund der Anwesenheit der Komponenten (C) und (D) wird insbesondere eine hohe Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Odoriermittel sowie eines erfindungsgemäßen odorierten Brenngases erreicht. Lagerstabilitätstest haben gezeigt, dass der warnende Geruch erfindungsgemäßer Odoriermittel in einem Brenngas über einen Zeitraum von mehr als 8 Monaten bei 40°C (Brutschrank) weitgehend gleich bleibt, vergleiche auch die Beispiele weiter unten.

[0029] Die Menge an erfindungsgemäßem Odoriermittel bezogen auf das zu odorierende Brenngas liegt typischerweise im Bereich 2 - 100 mg/m³, bevorzugt 3 - 50 mg/m³, besonders bevorzugt 5 - 40 mg/m³ und ganz besonders bevorzugt 8 - 35 mg/m³.

[0030] Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Odoriermittel und die diese Mischungen enthaltenden Brenngase, insbesondere Erdgas, keine schwefelhaltigen Verbindungen, speziell keine Mercaptane und keine Thioether. Erfindungsgemäße Odoriermittel sind frei von Tetrahydrothiophen (THT), tert.-Butylmercaptan (TBM) und Ethylmercaptan.

[0031] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Odoriermittel umfassen oder bestehen aus:

(A)

(i) zumindest 55 Gew.-% Acrylsäureethylester.

(ii) zumindest 35 Gew.-% Acrylsäuremethylester,

(B) 1,5 - 3 Gew.-% 2,3-Methylethylpyrazin (MEP),

(C) 10 - 20 ppm Hydrochinonmonomethylether,
und

(D) 0,05 - 0,15 Gew.-% Butylhydroxytoluol.

[0032] Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Odoriermittel enthalten oder bestehen aus:

(A)

(i) zumindest 59 Gew.-% Acrylsäureethylester,
(ii) zumindest 36 Gew.-% Acrylsäuremethylester,

(B) 1,5 - 3 Gew.-% 2,3-Methylethylpyrazin (MEP),

(C) 10 - 20 ppm Hydrochinonmonomethylether,

und

(D) 0,05 - 0,15 Gew.-% Butylhydroxytoluol.

[0033] Die besonders bevorzugten Mischungen zeichnen sich durch eine besonders hohe Lagerstabilität aus. Es werden in erfindungsgemäßen Odoriermitteln bei Kombination von Hydrochinonmonomethylether (Komponente (C)) und Jonon (BHT) teilweise synergistische Stabilitätsverbesserungen beobachtet.

[0034] Am meisten bevorzugte erfindungsgemäße Odoriermittel bestehen aus:

(A)

(i) zumindest 59 Gew.-% Acrylsäureethylester,
(ii) zumindest 36 Gew.-% Acrylsäuremethylester,

(B) 2 - 3 Gew.-% 2,3-Methylethylpyrazin (MEP),

(C) 12 - 18 ppm Hydrochinonmonomethylether,
und

(D) 0,08 - 0,12 Gew.-% Butylhydroxytoluol,

wobei die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D) 100 Gew.-% beträgt.

[0035] Im speziellen bevorzugt sind Odoriermittel bestehend aus:

(A)

(i) 59,9 bis 60,1 Gew.-% Acrylsäureethylester,
(ii) 37,3 bis 37,5 Gew.-% Acrylsäuremethylester,

(B) 2,4 bis 2,6 Gew.-% 2,3-Methylethylpyrazin (MEP),

(C) 14 bis 17 ppm Hydrochinonmonomethylether,
und

(D) 0,09 bis 0,11 Gew.-% Butylhydroxytoluol,

wobei die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D) 100 Gew.-% beträgt.

[0036] Mit diesen ganz besonders bevorzugten Odoriermitteln wurde die beste Odorierung des Gases und insbesondere die höchste Stabilität erfindungsgemäßer Odoriermittel und erfindungsgemäßer Brenngase erreicht. Der Warngeruch war am stärksten ausgeprägt und wurde auch nach einer Lagerzeit von weit mehr als 8 Monaten noch eindeutig und weitgehend unverfälscht wahrgenommen.

[0037] In der Praxis besonders relevante Verfahren zur Odorierung von Brenngas mit einem Methananteil von mindestens 60 Gew.-% (vorzugsweise Erdgas) entsprechen in Ihren bevorzugten Ausgestaltungen den besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Odoriermitteln. Vorzugsweise wird ein erfindungsgemäßes Odoriermittel einem zu odorierenden Brenngas in einer Menge zugesetzt, die einen Warngeruch verursacht. Bevorzugt einzusetzende Mengen an

Odoriermittel bezogen auf die Menge des zu odorierenden Brenngases sind oben angegeben.

[0038] Weitere Aspekte der Erfindung ergeben sich aus den beigefügten Ansprüchen.

[0039] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Angaben auf das Gewicht.

[0040] Es bedeuten:

MeAc: Methylacrylat; EtAc: Ethylacrylat; MEP: 2,3-Methylethylpyrazin; MeHQ = Hydrochinonmonomethylether; BHT = 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol;

Beispiele

[0041] Die Odoriermittel der nachfolgenden Tabelle 1 wurden in Konzentrationen von 10 und 25 mg / Nm³ Erdgas (Erdgas L; Methan-Gehalt: ca. 85 Vol.-%) 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.

[0042] 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.

[0043] Zur Untersuchung der Lagerungsstabilität wurden die Odoriermittel Erdgas L zugesetzt und das odorierte Erdgas nach bestimmten Zeiträumen bei 40°C Lagerung wie beschrieben geruchlich geprüft. Das Kriterium für die Lagerstabilität war die signifikante geruchliche Übereinstimmung des gelagerten odorierten Gases mit dem ursprünglichen Warngeruch.

[0044] Die Ergebnisse waren für die beiden untersuchten Konzentrationen (10 und 25 mg/Nm³ Gas) im Wesentlichen gleich.

[0045] Die Beispiele 1 und 2 betreffen Vergleichsodoriermittel, die Beispiele 3 bis 9 erfindungsgemäße Odoriermittel.

Tabelle 1:

Beispiel	EtAc [Gew.-%]	MeAc [Gew.-%]	MEP [Gew.-%]	MeHQ	BHT [Gew.-%]	Bewertung
1	98,0	-	1,9985	15 ppm	-	8,5
2	-	98,0	1,9985	15 ppm	-	8,0
3	82,4735	15,0	2,50	15 ppm	0,025	9,0
4	62,9985	35,4	1,50	15 ppm	0,10	9,5
5 **	59,9985	37,4	2,50	15 ppm	0,10	10
6 **	60,0386	37,4	2,45	14 ppm	0,11	10
7 **	59,9991	37,3994	2,50	15 ppm	0,10	10
8 **	60,0	37,3983	2,50	17 ppm	0,10	10
9 **	60,0	37,3985	2,50	15 ppm	0,10	10
**: weiter verbesserte Lagerstabilität						

[0046] Nach einer Lagerzeit von mehr als 8 Monaten bei 40°C war der Warngeruch immer noch hervorragend wahrnehmbar.

[0047] Die erfindungsgemäßen Odoriermittel gemäß den Beispielen 5 bis 9 besaßen eine besonders hohe Lagerungsstabilität im odorierten Erdgas. Selbst nach einer Lagerzeit von weit mehr als 8 Monaten bei 40 °C war der Warngeruch nahezu unverändert im Vergleich mit dem frisch odorierten Erdgas.

Patentansprüche

1. Odoriermittel umfassend oder bestehend aus

EP 1 927 646 B1

- (A) zumindest 90 Gew.% Acrylsäuremethylester und/oder Acrylsäureethylester,
(B) 1 - 4 Gew.% 2,3-Methylethylpyrazin (MEP),
(C) 5 - 50 ppm Hydrochinonmonomethylether,
und
(D) 0,025 - 0,25 Gew.% tert.-Butylhydroxytoluol (Jonol) und/oder Butylhydroxyanisol,

bezogen auf das Gesamtgewicht des Odoriermittels,
wobei das Odorierungsmittel weder Tetrahydrothiophen, noch tert.-Butylmercaptan noch Ethylmercaptan umfasst.

2. Odoriermittel nach Anspruch 1, umfassend oder bestehend aus

- (A) zumindest 95 Gew.-% Acrylsäuremethylester und/oder Acrylsäureethylester,
und/oder
(B) 1,5 - 3 Gew.-% 2,3-Methylethylpyrazin (MEP),
und/oder
(C) 10 - 20 ppm Hydrochinonmonomethylether,
und/oder
(D) 0,05 - 0,15 Gew.-% Butylhydroxytoluol und/oder Butylhydroxyanisol.

3. Odoriermittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend

- (A)
(i) zumindest 55 Gew.-% Acrylsäureethylester,
(ii) zumindest 35 Gew.-% Acrylsäuremethylester,
(B) 1,5 - 3 Gew.-% 2,3-Methylethylpyrazin (MEP),
(C) 10 - 20 ppm Hydrochinonmonomethylether,
und
(D) 0,05 - 0,15 Gew.-% Butylhydroxytoluol.

4. Odoriermittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend oder bestehend aus:

- (A)
(i) zumindest 59 Gew.-% Acrylsäureethylester,
(ii) zumindest 36 Gew.-% Acrylsäuremethylester,
(B) 1,5 - 3 Gew.-% 2,3-Methylethylpyrazin (MEP),
(C) 10 - 20 ppm Hydrochinonmonomethylether,
und
(D) 0,05 - 0,15 Gew.% Butylhydroxytoluol.

5. Odoriermittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend kein Mercaptan und keinen Thioether.

6. Odoriermittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, bestehend aus:

- (A)
(i) zumindest 59 Gew.-% Acrylsäureethylester,
(ii) zumindest 36 Gew.-% Acrylsäuremethylester,
(B) 2 - 3 Gew.-% 2,3-Methylethylpyrazin (MEP),
(C) 12 - 18 ppm Hydrochinonmonomethylether,
und
(D) 0,08 - 0,12 Gew.-% Butylhydroxytoluol,

wobei die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D) 100 Gew.-% beträgt.

7. Odoriermittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, bestehend aus:

(A)

- 5 (i) 59,9 bis 60,1 Gew.% Acrylsäureethylester,
(ii) 37,3 bis 37,5 Gew.-% Acrylsäuremethylester,

(B) 2,4 bis 2,6 Gew.-% 2,3-Methylethylpyrazin (MEP),

10 (C) 14 bis 17 ppm Hydrochinonmonomethylether,
und

(D) 0,09 bis 0,11 Gew.% Butylhydroxytoluol,

wobei die Summe der Komponenten (A), (B), (C) und (D) 100 Gew.-% beträgt.

15 8. Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%, umfassend ein Odoriermittel wie in einem der vorangehenden Ansprüche definiert.

9. Brenngas nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Brenngas Erdgas ist.

20

Claims

1. Odourising agent comprising or consisting of

- 25 (A) at least 90 wt.% of acrylic acid methyl ester and/or acrylic acid ethyl ester,
(B) 1 - 4 wt.% of 2-ethyl-3-methylpyrazine (MEP),
(C) 5 - 50 ppm of hydroquinone monomethyl ether,
and
30 (D) 0.025 - 0.25 wt.% of tert-butylated hydroxytoluene (ionol) and/or butylated hydroxyanisole,

based on the total weight of the odourising agent,
the odourising agent containing neither tetrahydrothiophene, nor tert-butylated mercaptan nor ethyl mercaptan.

2. Odourising agent according to claim 1, comprising or consisting of

- 35 (A) at least 95 wt.% of acrylic acid methyl ester and/or acrylic acid ethyl ester,
(B) 1.5 - 3 wt.% of 2-ethyl-3-methylpyrazine (MEP),
and/or
(C) 10 - 20 ppm of hydroquinone monomethyl ether,
40 and/or
(D) 0.05 - 0.15 wt.% of butylated hydroxytoluene and/or butylated hydroxyanisole,

3. Odourising agent according to either of the preceding claims, comprising

45 (A)

- (i) at least 55 wt.% of acrylic acid ethyl ester,
(ii) at least 35 wt.% of acrylic acid methyl ester,

- 50 (B) 1.5 - 3 wt.% of 2-ethyl-3-methylpyrazine (MEP),
(C) 10 - 20 ppm of hydroquinone monomethyl ether,
and
(D) 0.05 - 0.15 wt.% of butylated hydroxytoluene.

55 4. Odourising agent according to any one of the preceding claims, comprising or consisting of:

(A)

- (i) at least 59 wt.% of acrylic acid ethyl ester,
- (ii) at least 36 wt.% of acrylic acid methyl ester,

(B) 1.5 - 3 wt.% of 2-ethyl-3-methylpyrazine (MEP),
 (C) 10 - 20 ppm of hydroquinone monomethyl ether,
 and
 (D) 0.05 - 0.15 wt.% of butylated hydroxytoluene.

5. Odourising agent according to any one of the preceding claims, not comprising a mercaptan or a thioether.

6. Odourising agent according to one of the preceding claims, consisting of:

A)

- (i) at least 59 wt.% of acrylic acid ethyl ester,
- (ii) at least 36 wt.% of acrylic acid methyl ester,

(B) 2 - 3 wt.% of 2-ethyl-3-methylpyrazine (MEP),
 (C) 12 - 18 ppm of hydroquinone monomethyl ether,
 and
 (D) 0.08 - 0.12 wt.% of butylated hydroxytoluene,
 the sum of constituents (A), (B), (C) and (D) being 100 wt.%.

7. Odourising agent according to one of the preceding claims, consisting of:

A)

- (i) 59.9 to 60.1 wt.% of acrylic acid ethyl ester,
- (ii) 37.3 to 37.5 wt.% of acrylic acid methyl ester,

(B) 2.4 - 2.6 wt.% of 2-ethyl-3-methylpyrazine (MEP),
 (C) 14 - 17 ppm of hydroquinone monomethyl ether,
 and
 (D) 0.09 - 0.11 wt.% of butylated hydroxytoluene,
 the sum of constituents (A), (B), (C) and (D) being 100 wt.%.

8. Fuel gas containing a proportion of methane of at least 60 wt.%, comprising an odourising agent as defined in any one of the preceding claims.

9. Fuel gas according to claim 8, **characterised in that** the fuel gas is natural gas.

Revendications

1. Agent odorant comprenant ou constitué de :

- (A) au moins 90 % en poids d'ester méthylique de l'acide acrylique et/ou d'ester éthylique de l'acide acrylique,
- (B) 1 à 4 % en poids de 2,3-méthyléthylpyrazine (MEP),
- (C) 5 à 50 ppm de monométhyléther d'hydroquinone,
- et
- (D) 0,025 à 0,25 % en poids de tert-butylhydroxytoluène (ionol) et/ou de butylhydroxyanisole,

rapporté au poids total de l'agent odorant,
 l'agent odorant ne comprenant ni tétrahydrothiophène, ni tert-butylmercaptan, ni éthylmercaptan.

2. Agent odorant selon la revendication 1, comprenant ou constitué de :

- (A) au moins 95 % en poids d'ester méthylique de l'acide acrylique et/ou d'ester éthylique de l'acide acrylique,

et/ou

(B) 1,5 à 3 % en poids de 2,3-méthyléthylpyrazine (MEP),

et/ou

(C) 10 à 20 ppm de monométhyléther d'hydroquinone,

et/ou

(D) 0,05 à 0,15 % en poids de butylhydroxytoluène et/ou de butylhydroxyanisole.

3. Agent odorant selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant :

(A)

(i) au moins 55 % en poids d'ester éthylique de l'acide acrylique,

(ii) au moins 35 % en poids d'ester méthylique de l'acide acrylique,

(B) 1,5 à 3 % en poids de 2,3-méthyléthylpyrazine (MEP),

(C) 10 à 20 ppm de monométhyléther d'hydroquinone,

et

(D) 0,05 à 0,15 % en poids de butylhydroxytoluène.

4. Agent odorant selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant ou constitué de :

(A)

(i) au moins 59 % en poids d'ester éthylique de l'acide acrylique,

(ii) au moins 36 % en poids d'ester méthylique de l'acide acrylique,

(B) 1,5 à 3 % en poids de 2,3-méthyléthylpyrazine (MEP),

(C) 10 à 20 ppm de monométhyléther d'hydroquinone, et

(D) 0,05 à 0,15 % en poids de butylhydroxytoluène.

5. Agent odorant selon l'une quelconque des revendications précédentes, ne comprenant ni mercaptan, ni thioéther.

6. Agent odorant selon l'une quelconque des revendications précédentes, constitué de :

(A)

(i) au moins 59 % en poids d'ester éthylique de l'acide acrylique,

(ii) au moins 36 % en poids d'ester méthylique de l'acide acrylique,

(B) 2 à 3 % en poids de 2,3-méthyléthylpyrazine (MEP),

(C) 12 à 18 ppm de monométhyléther d'hydroquinone,

et

(D) 0,08 à 0,12 % en poids de butylhydroxytoluène,

la somme des composants (A), (B), (C) et (D) représentant 100 % en poids.

7. Agent odorant selon l'une quelconque des revendications précédentes, constitué de :

(A)

(i) 59,9 à 60,1 % en poids d'ester éthylique de l'acide acrylique,

(ii) 37,3 à 37,5 % en poids d'ester méthylique de l'acide acrylique,

(B) 2,4 à 2,6 % en poids de 2,3-méthyléthylpyrazine (MEP),

(C) 14 à 17 ppm de monométhyléther d'hydroquinone,

et

(D) 0,09 à 0,11 % en poids de butylhydroxytoluène,

la somme des composants (A), (B), (C) et (D) représentant 100 % en poids.

EP 1 927 646 B1

8. Gaz combustible dont la proportion de méthane est d'au moins 60 % en poids, comprenant un agent odorant tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes.
9. Gaz combustible selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** le gaz combustible est le gaz naturel.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- JP 51007481 B **[0012]**
- US 4487613 A **[0013]**
- EP 1109881 A **[0014]**
- WO 2005063945 A **[0015]**
- DE 202006014741 **[0016]**
- WO 2005061680 A **[0017]**