

(19)



(11)

**EP 2 066 766 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**01.07.2015 Patentblatt 2015/27**

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

(21) Anmeldenummer: **07820469.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2007/060057**

(22) Anmeldetag: **21.09.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2008/034901 (27.03.2008 Gazette 2008/13)**

(54) **SCHWEFELARME ODORIERMITTEL MIT VERBESSERTER STABILITÄT**

LOW-SULFUR ODORANT FEATURING IMPROVED STABILITY

AGENT ODORANT PAUVRE EN SOUFRE À 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: **22.09.2006 DE 202006014741 U**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.06.2009 Patentblatt 2009/24**

(73) Patentinhaber: **Symrise AG**  
**37603 Holzminden (DE)**

(72) Erfinder:  
• **EH, Marcus**  
**37603 Holzminden (DE)**

- **EILERS, Jörg**  
**37603 Holzminden (DE)**
- **WÖHRLE, Ingo**  
**37603 Holzminden (DE)**
- **BRAUN, Norbert Andreas**  
**Singapore 148954 (SG)**

(74) Vertreter: **Fabry, Bernd**  
**IP2 Patentanwalts GmbH**  
**Schlossstrasse 523-525**  
**41238 Mönchengladbach (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A-2005/061680 WO-A-2005/103210**  
**DE-A1- 10 240 028**

**EP 2 066 766 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 schwefelarme Odoriermittel umfassend oder bestehend aus A) Acrylsäuremethylester und/oder -ethylester, B) Tetrahydrothiophen (THT) und C) Hydrochinonmonomethylether in bestimmten Konzentrationen. Der Anteil an Hydrochinonmonomethylether ist dabei sehr gering. Neben den besagten Komponenten A), B) und C) kann ein erfindungsgemäßes Odoriermittel noch ein, zwei oder mehr stabilisierend wirkende Komponenten umfassen, vergleiche hierzu die Angaben zu den Komponenten D) und E) weiter unten. 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 solches 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 / m<sup>3</sup>); 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 Leitungsschnitten 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]** In JP-A 55-104393 ist beschrieben, dass Odoriermittel enthaltend ein Alkin und mindestens 2 Verbindungen gewählt aus einer Gruppe bestehend aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Allylmethacrylat, Ethylpropionat, Methyl-n-butyrat, Methyl-iso-butyrat und Prenylacrylat, sowie gegebenenfalls tert.-Butylmercaptan, zur Odorierung von Brenngasen geeignet sind. Die Menge an Odoriermittel liegt gewichtsbezogen bei 50 ppm (mg / kg Gas), bevorzugt bei größer oder gleich 100 ppm. Die besten Ergebnisse bei LPG (Flüssiggas) wurden mit Mischungen umfassend tert.-Butylmercaptan (TBM) erhalten. Durch Zugabe von 2-Butin (50 ppm) zu einer Mischung aus Methylacrylat (50 ppm), Allylacrylat (100 ppm) und TBM (5 ppm) wurde eine bessere Odorierwirkung erzielt. Das beste Resultat zeigte eine Mischung aus 2-Butin (50 ppm), Allylmethacrylat (20 ppm), Methylacrylat (20 ppm), Methyl-n-butyrat (20 ppm), Methyl-iso-butyrat (20 ppm), Ethylpropionat (20 ppm) und TBM (5 ppm).

**[0014]** In JP -B-51-034841 wurden "Odor-Schwellenwerte" diverser Stoffe ermittelt, wobei n-Valeriansäure, n-Buttersäure, Isobutyraldehyd und verschiedene Methylamine niedrige geruchliche "Odor-Schwellenwerte" aufwiesen. Ethylacrylat oder n-Valeriansäure alleine eingesetzt wirkten nicht ausreichend odorierend. Eine optimierte Mischung umfasste

50-90 Gew.-% Ethylacrylat, 10-50 Gew.-% n-Valeriansäure und optional Triethylamin. Die als am wirksamsten aufgefasste Mischung umfasste Ethylacrylat, n-Valeriansäure und Triethylamin, wobei diese Mischung gleiche Gewichtsteile an n-Valeriansäure und Triethylamin sowie 30 bis 80 Gew.-% Ethylacrylat enthielt; eine entsprechend Mischung bestehend aus 60 Gew.-% Ethylacrylat und je 20 Gew.-% n-Valeriansäure und Triethylamin wurde einem gasförmigen Brenngas mit 10 mg/m<sup>3</sup> zugesetzt.

[0015] Odoriermittel für Brenngase bestehend aus Ethylacrylat (70 Gew.-%) und tert.-Butylmercaptan (30 Gew.-%) sind aus JP-B 51-021402 bekannt. Diese Mischung wurde einem gasförmigen Brenngas in einer Menge von 5 mg/m<sup>3</sup> zugesetzt.

[0016] Geruchsstoffe zur Odorierung von Heizgasen bestehend aus a) 30-70 Gew.-% C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylmercaptanen, b) 10-30 Gew.-% n-Valeraldehyd und/oder Isovaleraldehyd, n-Buttersäure und/oder Isobuttersäure sowie gegebenenfalls c) bis zu 60 Gew.-% Tetrahydrothiophen (THT) sind in DE-A 31 51 215 beschrieben. Diese Odoriermittel wurden Heizgas in Mengen von 5-40 mg/m<sup>3</sup> zugesetzt.

[0017] In DE-A 198 37 066 wurde das Problem der schwefelfreien Gasodorierung mittels Mischungen enthaltend mindestens einen Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-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.

[0018] Mischungen enthaltend a) 1 Gewichtsanteil Dimethylsulfid, b) 0,8-3 Gewichtsanteile tert.-Butylmercaptan und c) 0,1-0,2 Gewichtsanteile tert.-Heptylmercaptan oder 0,05-0,3 Gewichtsanteile tert.-Hexylmercaptan zur Odorierung von Brenngasen sind aus JP-A 61-223094 bekannt. Diese Mischungen wiesen einen Geruch von tert.-Butylmercaptan auf, der mit dem Geruch von Stadtgas assoziiert wird.

[0019] Die Verwendung von Norbornen-Derivaten zur Brenngas-Odorierung ist aus JP-A 55056190 bekannt. LPG wurde mit 40 mg/kg mit einer Mischung aus gleichen Teilen 5-Ethyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen bzw. mit 50 mg/kg mit einer Mischung aus 80 Gew.-% 5-Ethyliden-2-norbornen und 20 Gew.-% Ethylacrylat versetzt.

[0020] Gemische zur Odorierung von Stadtgas enthaltend Norbornen oder ein Norbornen-Derivat und ein Verdünnungsmittel sind in DE-A 100 58 805 beschrieben.

[0021] Mischungen von C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Aldehyden und Schwefelverbindungen sind als Odoriermittel in JP-A 50-126004 beschrieben. Die Odorierung von 1 kg Propan wurde mit 50 mg einer Mischung aus 60 Gew.-% Valeraldehyd und 40 Gew.-% n-Butylmercaptan durchgeführt. Valeraldehyd verstärkt dabei den Geruch des n-Butylmercaptans. In ähnlicher Weise wurde 2-Methylvaleraldehyd eingesetzt.

[0022] 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.

[0023] DE 102 40 028 A1 offenbart Mischungen enthaltend

A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylester;

B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Mercaptane, der C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Thiophene, der C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Sulfide oder der C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Disulfide;

C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, der C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Aldehyde, der C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Phenole, der C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Anisole oder der C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Pyrazine;

D) gegebenenfalls ein Antioxidans

sowie deren Verwendung zur Odorierung von Flüssiggas, ein Verfahren zur Odorierung von Flüssiggas und Flüssiggas, enthaltend diese Mischungen.

[0024] WO 2005/061680 beschreibt die Verwendung einer Mischung enthaltend (a) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylester, (b) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Mercaptane, der C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Thiophene, der C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Sulfide oder der C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Disulfide und (c) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, der C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Aldehyde, der C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>-Phenole, der C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>-Anisole oder der C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>-Pyrazine sowie gegebenenfalls (d) ein Antioxidans zur Odorierung von Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%.

[0025] WO 2005/103210 betrifft Odoriermittel und entsprechend odorisierte Gase umfassend

(i) 0,1 - 49,9 % eines cyclischen oder offenkettigen Thioethers mit höchstens 9 C-Atomen,

(ii) 50 - 99,8 % eines Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-esters,

(iii) 0,001 - 0,1 % spezieller N-oxide.

**[0026]** Die gemäß WO 2005/103210 vorgeschlagenen Mischungen sollen angeblich verbesserte Odoriermittel darstellen. WO 2005/103210 führt dazu unter anderem aus, dass die dort vorgeschlagenen N-oxide die, bei Odoriermitteln selbstverständlich zu vermeidende, radikalische Polymerisation der darin enthaltenen Acrylsäureester effektiv verhindern. Besonders bevorzugt werden in WO 2005/103210 Mischungen umfassend Ethylacrylat und THT angesehen.

**[0027]** Die gemäß WO 2005/103210 vorgeschlagenen N-oxide alleine bewirken jedoch keine vollkommen ausreichende Stabilisierung des betreffenden Odoriermittels. So kann es zu Wechselwirkungen zwischen den N-oxiden und den Thioethern kommen, insbesondere in Gegenwart von Metallen und Metalloberflächen, wie beispielsweise in den Behältnissen zur Lagerung der Odoriermittel, so dass sich der Warngeruch der dort vorgeschlagenen Odoriermittel ändern und verschlechtern kann. Durch Wechselwirkungen der N-oxide mit Metallen und Metalloberflächen kann es auch zu einem Verbrauch durch Abreaktion der N-oxide kommen, so dass eine umfassende Stabilisierung der Acrylsäureester nicht mehr in jedem Fall gewährleistet ist. So können N-oxide in Gegenwart von Kupferionen oxidiert (zu den entsprechenden Nitronen) bzw. in Gegenwart von Eisenionen reduziert (zu den entsprechenden N-Hydroxy Verbindungen) werden.

**[0028]** Es wurden nun alternative schwefelarme 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.

**[0029]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Mischung (nachfolgend als "Odoriermittel" bezeichnet) umfassend oder (im Wesentlichen) bestehend aus den folgenden Komponenten:

(A) zumindest 75 Gew.-% Acrylsäuremethylester und/oder Acrylsäureethylester,

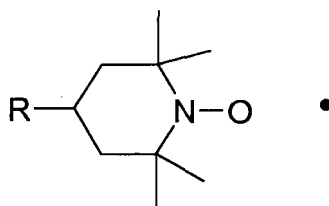
(B) 2 - 19,5 Gew.-% Tetrahydrothiophen (THT),

(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)



(I)

wobei

R gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, -OH, -NH<sub>2</sub> und -O<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>, wobei R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet,

bezogen auf das Gesamtgewicht des Odoriermittels.

**[0030]** 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.

**[0031]** 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.

**[0032]** 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. Die Gesamtmenge an Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester (Komponente (A)) in den erfindungsgemäßen Odoriermitteln beträgt zumindest 75 Gew.-%, bevorzugt zumindest 84 Gew.-%.

**[0033]** Sofern die erfindungsgemäßen Odoriermittel Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester umfassen, 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.

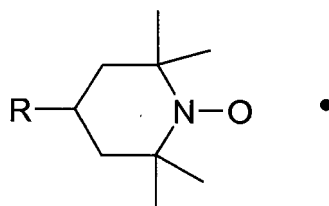
**[0034]** Die Verbindung Tetrahydrothiophen (Komponente (B)) ist in den erfindungsgemäßen Odoriermitteln zu 2 - 19,5 Gew.-%, bevorzugt zu 5 - 15 Gew.-%, enthalten.

**[0035]** Die Verbindung Hydrochinonmonomethylether (4-Methoxyphenol, MeHQ) (Komponente (C)) ist in den erfindungsgemäßen Odoriermitteln in sehr geringen Mengen enthalten, die im Bereiche von 5 - 50 ppm, bevorzugt 10 - 20 ppm liegen. Der Einsatz größerer Mengen der Komponente (C) ist überraschender Weise zum Erreichen einer hohen Stabilität des Odoriermittels nicht erforderlich; der Einsatz der erfindungsgemäß vorgesehenen geringen Menge der Komponente (C) ist insbesondere bei Anwesenheit der Komponente (E) aus Stabilitätsgründen vorteilhaft (vergleiche auch die Beispiele).

Erfindungsgemäße Odoriermittel umfassen vorzugsweise

**[0036]** als Komponente (D) 0,025 - 0,2 Gew.-% Butylhydroxytoluol und/oder Butylhydroxyanisol und/oder

als Komponente (E) 5 - 500 ppm einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I)



(I)

wobei

R gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, -OH, -NH<sub>2</sub> und -O<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>, wobei R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet.

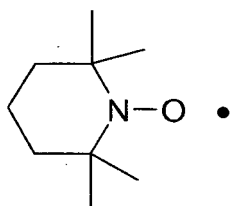
**[0037]** Sofern enthalten, liegt die Gesamtmenge der Verbindungen der Komponente (D) Butylhydroxytoluol (BHT, Jonol, 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol, E 321) und/oder Butylhydroxyanisol (BHA, E 320) in den erfindungsgemäßen Odoriermitteln im Bereich von 0,025 - 0,2 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,05 - 0,15 Gew.-%.

**[0038]** Aufgrund der Anwesenheit der Komponente (C), insbesondere in Kombination mit einer oder beiden weiteren Komponenten (D) und/oder (E), 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. Bei gleichzeitiger Anwesenheit der Komponente (C) und einer der Komponenten (D) und/oder (E) wird eine besonders hohe Lagerstabilität erreicht.

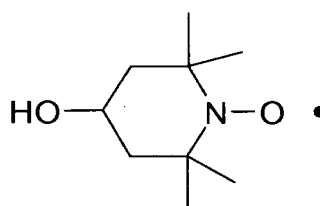
**[0039]** Die Gesamtmenge der Komponente (E) in bevorzugten erfindungsgemäßen Odoriermitteln liegt im Bereich von 5 - 500 ppm, bevorzugt im Bereich von 10 - 200 ppm. Die Verbindungen der Formel (I) sind stabile N-oxide.

**[0040]** Die Synthese stabiler N-oxide der Formel (I) ist in der Literatur ausführlich beschrieben, z.B. in Chem. Rev. 1978, 78, 37, Synthesis 1971, 190 und "Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides", L. B. Volodarsky et al, CRC Press, 1993, ISBN:0-8493-4590-1.

**[0041]** Bevorzugte in Komponente (E) einsetzbare Verbindungen entsprechen der Formel (I) mit R = H (2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl der Formel (Ia), bekannt unter der Abkürzung TEMPO) bzw. mit R = OH (entsprechend Formel (Ib)) und sind kommerziell verfügbar.



(Ia)



(Ib)

**[0042]** Die Menge an Odoriermittel bezogen auf das zu odorierende Brenngas liegt typischerweise im Bereich 2 - 100 mg/m<sup>3</sup>, bevorzugt 3 - 50 mg/m<sup>3</sup>, besonders bevorzugt 5 - 40 mg/m<sup>3</sup> und ganz besonders bevorzugt 8 - 35 mg/m<sup>3</sup>.

**[0043]** Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Odoriermittel und die diese Mischungen enthaltenden Brenngase, insbesondere Erdgas, neben THT (Komponente (B)) weder tert.-Butylmercaptan (TBM) noch Ethylmercaptan. Vorzugsweise umfasst das Odoriermittel überhaupt kein Mercaptan. Besonders bevorzugt ist neben Tetrahydrothiophen (Komponente (B)) keine weitere schwefelhaltige Verbindung in dem erfindungsgemäß Odoriermittel enthalten.

**[0044]** Bevorzugte erfindungsgemäße Odoriermittel umfassen oder bestehen aus:

(A) zumindest 84 Gew.-% Acrylsäuremethylester und/oder Acrylsäureethylester,  
und/oder

(B) 5 - 15 Gew.-% Tetrahydrothiophen (THT),  
und/oder

(C) 10 - 20 ppm Hydrochinonmonomethylether,  
und/oder

(D) 0,05 - 0,15 Gew.-% Butylhydroxytoluol und/oder Butylhydroxyanisol  
und/oder

(E) 10 - 200 ppm einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I).

**[0045]** Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Odoriermittel umfassen:

(A) zumindest 84 Gew.-% Acrylsäuremethylester und/oder Acrylsäureethylester,

(B) 5 - 15 Gew.-% Tetrahydrothiophen (THT),  
und

(C) 10 - 20 ppm Hydrochinonmonomethylether

sowie keine, eine oder beide Komponenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(D) 0,05 - 0,15 Gew.-% Butylhydroxytoluol und/oder Butylhydroxyanisol  
und

(E) 10 - 200 ppm einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I).

**[0046]** Besonders bevorzugt umfasst ein erfindungsgemäßes Odoriermittel

(A) zumindest 84 Gew.-% Acrylsäuremethylester und/oder Acrylsäureethylester,

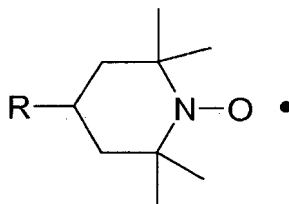
(B) 5 - 15 Gew.-% Tetrahydrothiophen (THT),  
und

(C) 10 - 20 ppm Hydrochinonmonomethylether

sowie eine oder beide Komponenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

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

(E) 10 - 200 ppm einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I)



(I)

wobei

**[0047]** R gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H und -OH.

**[0048]** Die besonders bevorzugten Mischungen zeichnen sich durch eine besonders hohe Lagerstabilität aus. Es werden in erfindungsgemäßen Odorierungen bei Kombination von Hydrochinonmonomethylether (Komponente (C)) und zumindest einer weiteren Komponente (D) und/oder (E) teilweise synergistische Stabilitätsverbesserungen beobachtet.

**[0049]** Sofern als Komponente (E) eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) in einem erfindungsgemäßen Odoriermittel enthalten sind, zeigen diese nicht die oben diskutierten Nachteile der gemäß WO 2005/103210 vorgeschlagenen Odoriermittel, was vermutlich auf die Anwesenheit der Komponente (C), das heißt der Anwesenheit der geringen Menge an Hydrochinonmonomethylether zurückzuführen ist.

**[0050]** Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Odorierungen enthalten oder bestehen aus

(A) zumindest 84 Gew.-% Acrylsäuremethylester und/oder Acrylsäureethylester,

(B) 5 - 15 Gew.-% Tetrahydrothiophen,

(C) 10 - 20 ppm Hydrochinonmonomethylether,  
und

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

**[0051]** Alternative ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Odorierungen enthalten oder bestehen aus

(A) zumindest 84 Gew.-% Acrylsäuremethylester und/oder Acrylsäureethylester,

(B) 5 - 15 Gew.-% Tetrahydrothiophen,

(C) 10 - 20 ppm Hydrochinonmonomethylether,  
und

(E) 10 - 200 ppm einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (Ia) oder Ib).

**[0052]** 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.

**[0053]** Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird hierin auch ein Behältnis beschrieben, umfassend:

(i) ein erfindungsgemäßes Odoriermittel umfassend Komponente (E), wobei das Odoriermittel  
oder

(ii) ein erfindungsgemäßes Brenngas, enthaltend ein Odoriermittel umfassend Komponente (E), wobei das Brenngas in dem Behältnis mit einem Metall oder Metallionen oder einem anderen Reaktanten kontaktiert ist, der zur Umsetzung mit der Komponente (E) befähigt ist.

**[0054]** Hinsichtlich der bevorzugten Ausgestaltung der hierbei einzusetzenden Odoriermittel umfassend Komponente

(E) sei auf die obigen Ausführungen zu erfindungsgemäßen Odoriermitteln und Brenngasen verwiesen.

**[0055]** 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.

**[0056]** Weitere Aspekte der Erfindung ergeben sich aus den beigefügten Ansprüchen.

**[0057]** Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Angaben auf das Gewicht.

**[0058]** Es bedeuten:

MeAc: Methylacrylat; EtAc: Ethylacrylat; THT: Tetrahydrothiophen; MeHQ = Hydrochinonmonomethylether; BHT = 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol; TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl.

## Beispiele

**[0059]** Die erfindungsgemäßen Odoriermittel der nachfolgenden Tabelle 1 wurden in Konzentrationen von 10 und 25 mg / Nm<sup>3</sup> 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.

**[0060]** 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.

**[0061]** Zur Untersuchung der Lagerungsstabilität wurden die erfindungsgemäßen 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.

**[0062]** Die Ergebnisse waren für die beiden untersuchten Konzentrationen (10 und 25 mg/Nm<sup>3</sup> Gas) im Wesentlichen gleich.

Tabelle 1:

| Beispiel                               | EtAc<br>[Gew.-%] | MeAc<br>[Gew.-%] | THT<br>[Gew.-%] | MeHQ   | BHT<br>[Gew.-%] | TEMPO  | Bewertung |
|----------------------------------------|------------------|------------------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------|
| 1                                      | 92,0             | -                | 7,9985          | 15 ppm | -               | -      | 8,5       |
| 2                                      | 88,0             | -                | 11,9987         | 13 ppm | -               | -      | 9,0       |
| 3                                      | -                | 90,0             | 9,9985          | 15 ppm | -               | -      | 8,0       |
| 4                                      | 60,0             | 30,0             | 9,9985          | 15 ppm | -               | -      | 9,5       |
| 5 **                                   | 91,0             | -                | 8,8985          | 15 ppm | 0,10            | -      | 9,5       |
| 6 **                                   | 91,0             | -                | 8,9900          | 15 ppm | -               | 85 ppm | 9,5       |
| **: weiter verbesserte Lagerstabilität |                  |                  |                 |        |                 |        |           |

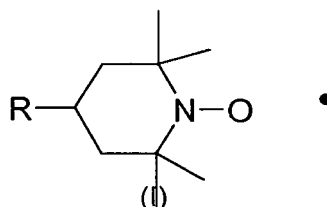
**[0063]** Nach einer Lagerzeit von mehr als 8 Monaten bei 40°C war der Warngeruch in allen Beispielen 1 bis 6 immer noch hervorragend wahrnehmbar.

**[0064]** Die Odoriermittel gemäß den Beispielen 5 und 6, welche BHT beziehungsweise TEMPO umfassten, 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

- (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)

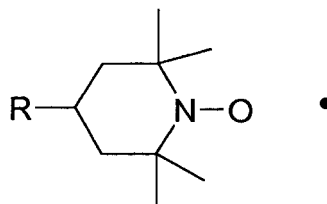


wobei

R gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, -OH, -NH<sub>2</sub> und -O<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>, wobei R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, bezogen auf das Gesamtgewicht des Odoriermittels.

2. Odoriermittel nach Anspruch 1, umfassend

- (D) 0,025 - 0,2 Gew.-% Butylhydroxytoluol und/oder Butylhydroxyanisol  
 und/oder  
 (E) 5 - 500 ppm einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I)



wobei

R gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, -OH, -NH<sub>2</sub> und -O<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>, wobei R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet.

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

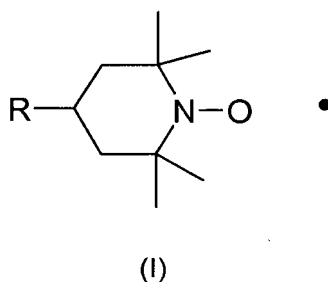
- (A) zumindest 84 Gew.-% Acrylsäuremethylester und/oder Acrylsäureethylester,  
 und/oder  
 (B) 5 - 15 Gew.-% Tetrahydrothiophen (THT),  
 und/oder  
 (C) 10 - 20 ppm Hydrochinonmonomethylether,  
 und/oder  
 (D) 0,05 - 0,15 Gew.-% Butylhydroxytoluol und/oder Butylhydroxyanisol  
 und/oder  
 (E) 10 - 200 ppm einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I).

4. Odoriermittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend

- (A) zumindest 84 Gew.-% Acrylsäuremethylester und/oder Acrylsäureethylester,

- (B) 5 - 15 Gew.-% Tetrahydrothiophen (THT),  
und  
(C) 10 - 20 ppm Hydrochinonmonomethylether  
sowie keine, eine oder beide Komponenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  
(D) 0,05 - 0,15 Gew.-% Butylhydroxytoluol und/oder Butylhydroxyanisol  
und  
(E) 10 - 200 ppm einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I).

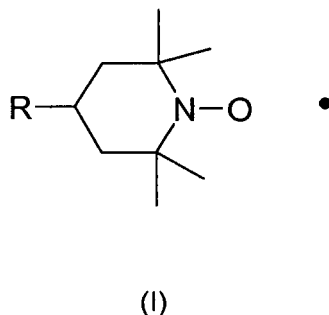
5. Odoriermittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend in Komponente (E) eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I)



wobei  
R gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H und -OH.

6. Odoriermittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend

- (A) zumindest 84 Gew.-% Acrylsäuremethylester und/oder Acrylsäureethylester,  
(B) 5 - 15 Gew.-% Tetrahydrothiophen (THT),  
und  
(C) 10 - 20 ppm Hydrochinonmonomethylether  
sowie eine oder beide Komponenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  
(D) 0,05 - 0,15 Gew.-% Butylhydroxytoluol  
und  
(E) 10 - 200 ppm einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I)



wobei  
R gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H und -OH.

7. Odoriermittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, weder umfassend tert.-Butylmercaptan (TBM) noch Ethylmercaptan.
8. Odoriermittel einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Odoriermittel kein Mercaptan umfasst.
9. Odoriermittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Odoriermittel neben Tetrahydrothiophen (THT) keine schwefelhaltige Verbindung umfasst.

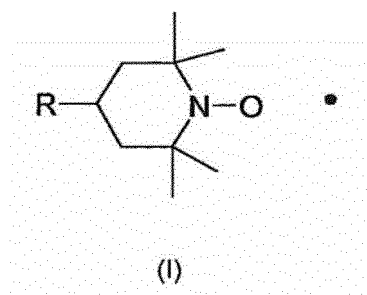
10. Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-%, umfassend ein Odoriermittel wie in einem der vorangehenden Ansprüche definiert.

11. Brenngas nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Brenngas Erdgas ist.

## Claims

1. Odorant comprising or consisting of

- (A) at least 75 % by weight of acrylic acid methyl ester and / or acrylic acid ethyl ester,
- (B) 2 - 19,5 % by weight of tetrahydrothiophene (THT),
- (C) 5 - 50 ppm of hydroquinone monomethyl ether,
- and either neither, one or both components are selected from the group consisting of
- (D) 0,025 - 0,2 % by weight of butylhydroxy toluene and / or butyl hydroxyanisole
- and
- (E) 5 - 500 ppm of one or more compounds of formula (I)

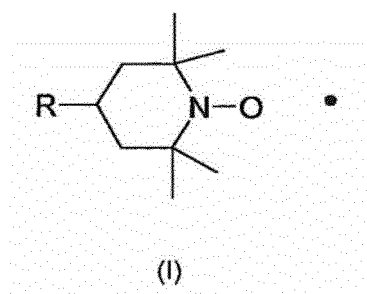


wherein

R is selected from the group consisting of H, -OH, -NH<sub>2</sub> and -O<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>, wherein R<sup>1</sup> represents an alkyl radical containing 1 to 4 carbon atoms, based on the total weight of the odorant.

2. Odorant according to claim 1, comprising

- (D) 0,025 - 0,2 % by weight of butylhydroxy toluene and / or butyl hydroxyanisole
- and / or
- (E) 5 - 500 ppm one or more compounds of formula (I)



wherein

R is selected from the group consisting of H, -OH, -NH<sub>2</sub> and -O<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>, wherein R<sup>1</sup> represents an alkyl radical containing 1 to 4 carbon atoms.

3. Odorant according to one of the preceeding claims, comprising or consisting of

- (A) at least 84 % by weight of acrylic acid methyl ester and / or acrylic acid ethyl ester,

and / or

(B) 5 - 15 % by weight of tetrahydrothiophene (THT),

and / or

(C) 10 - 20 ppm of hydroquinone monomethyl ether,

and / or

(D) 0,05 - 0,15 % by weight of butylhydroxy toluene and / or butyl hydroxyanisole

and / or

(E) 10 - 200 ppm of one or more compounds of formula (I).

4. Odorant according to one of the preceeding claims, comprising

(A) at least 84 % by weight of acrylic acid methyl ester and / or acrylic acid ethyl ester,

(B) 5 - 15 % by weight of tetrahydrothiophene (THT), and

(C) 10 - 20 ppm of hydroquinone monomethyl ether,

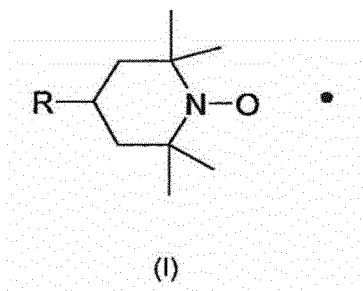
and either neither, one or both components are selected from the group consisting of

(D) 0,05 - 0,15 % by weight of butylhydroxy toluene and / or butyl hydroxyanisole

and

(E) 10 - 200 ppm of one or more compounds of formula (I).

5. Odorant according to one of the preceeding claims, comprising in component (E) one or more compounds of formula (I)



wherein

R is selected from the group consisting of H and -OH.

6. Odorant according to one of the preceeding claims, comprising

(A) at least 84 % by weight of acrylic acid methyl ester and / or acrylic acid ethyl ester,

(B) 5 - 15 % by weight of tetrahydrothiophene (THT), and

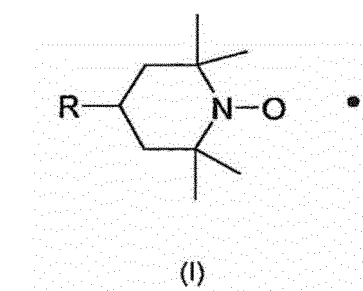
(C) 10 - 20 ppm of hydroquinone monomethyl ether,

and either neither, one or both components are selected from the group consisting of

(D) 0,05 - 0,15 % by weight of butylhydroxy toluene

and

(E) 10 - 200 ppm of one or more compounds of formula (I)



wherein

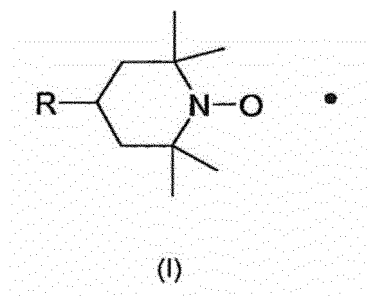
R is selected from the group consisting of H and -OH.

7. Odorant according to one of the preceeding claims, comprising neither tert.-butyl mercaptan (TBM) nor ethyl mercaptan.
8. Odorant according to one of the preceeding claims, comprising no mercaptan.
9. Odorant according to one of the preceeding claims, wherein the odorant comprises, apart from tetrahydrothiophene (THT), no sulfur-containing compound.
10. Fuel gas having a methane content of at least 60 % by weight, comprising an odorant as defined according to one of the preceeding claims.
11. Fuel gas according to claim 10, chacterized in that, the fuel gas is natural gas.

## Revendications

1. Agent odorant comprenant ou constitué par

- (A) au moins 75 % en poids d'ester méthylique de l'acide acrylique et/ou d'ester éthylique de l'acide acrylique,
- (B) 2 à 19,5 % en poids de tétrahydrothiophène (THT),
- (C) 5 à 50 ppm d'éther monométhylique d'hydroquinone, ainsi qu'aucun, un ou deux composants choisis dans le groupe constitué par
- (D) 0,025 à 0,2 % en poids de butylhydroxytoluène et/ou de butylhydroxyanisol
- et
- (E) 5 à 500 ppm d'un ou de plusieurs composés de formule (I)

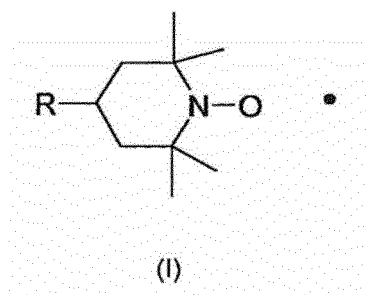


dans laquelle

R est choisi dans le groupe constitué par H, -OH, -NH<sub>2</sub> et -O<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>, R<sup>1</sup> signifiant un radical alkyle de 1 à 4 atomes C, par rapport au poids total de l'agent odorant.

2. Agent odorant selon la revendication 1, comprenant

- (D) 0,025 à 0,2 % en poids de butylhydroxytoluène et/ou de butylhydroxyanisol
- et/ou
- (E) 5 à 500 ppm d'un ou de plusieurs composés de formule (I)



dans laquelle

R est choisi dans le groupe constitué par H, -OH, -NH<sub>2</sub> et -O<sub>2</sub>CR<sup>1</sup>, R<sup>1</sup> signifiant un radical alkyle de 1 à 4 atomes C.

3. Agent odorant selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant ou constitué par

(A) au moins 84 % en poids d'ester méthylique de l'acide acrylique et/ou d'ester éthylique de l'acide acrylique, et/ou

(B) 5 à 15 % en poids de tétrahydrothiophène (THT),

et/ou

(C) 10 à 20 ppm d'éther monométhylique d'hydroquinone,

et/ou

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

et/ou

(E) 10 à 200 ppm d'un ou de plusieurs composés de formule (I).

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

(A) au moins 84 % en poids d'ester méthylique de l'acide acrylique et/ou d'ester éthylique de l'acide acrylique,

(B) 5 à 15 % en poids de tétrahydrothiophène (THT),

et

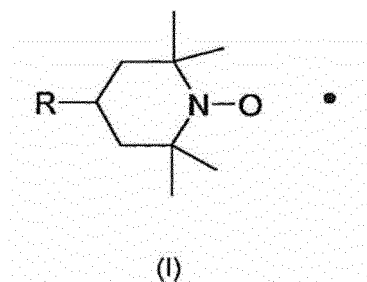
(C) 10 à 20 ppm d'éther monométhylique d'hydroquinone, ainsi qu'aucun, un ou deux composants choisis dans le groupe constitué par

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

et

(E) 10 à 200 ppm d'un ou de plusieurs composés de formule (I).

5. Agent odorant selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant dans le composant (E) un ou plusieurs composés de formule (I)



dans laquelle

R est choisi dans le groupe constitué par H et -OH.

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

(A) au moins 84 % en poids d'ester méthylique de l'acide acrylique et/ou d'ester éthylique de l'acide acrylique,

(B) 5 à 15 % en poids de tétrahydrothiophène (THT),

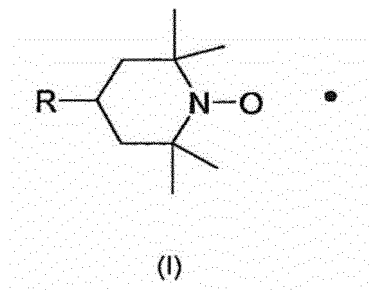
et

(C) 10 à 20 ppm d'éther monométhylque d'hydroquinone, ainsi qu'un ou deux composants choisis dans le groupe constitué par

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

et

(E) 10 à 200 ppm d'un ou de plusieurs composés de formule (I)



dans laquelle

R est choisi dans le groupe constitué par H et -OH.

7. Agent odorant selon l'une quelconque des revendications précédentes, ne comprenant ni tert.-butylmercaptan (TBM), ni éthylmercaptan.

8. Agent odorant selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent odorant ne comprend pas de mercaptan.

9. Agent odorant selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent odorant ne comprend pas de composé contenant du soufre outre le tétrahydrothiophène (THT).

10. Gaz de combustion ayant une proportion de méthane d'au moins 60 % en poids, comprenant un agent odorant tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes.

11. Gaz de combustion selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le gaz de combustion est du gaz naturel.

## 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]
- JP 55104393 A [0013]
- JP 51034841 B [0014]
- JP 51021402 B [0015]
- DE 3151215 A [0016]
- DE 19837066 A [0017]
- JP 61223094 A [0018]
- JP 55056190 A [0019]
- DE 10058805 A [0020]
- JP 50126004 A [0021]
- US 4487613 A [0022]
- DE 10240028 A1 [0023]
- WO 2005061680 A [0024]
- WO 2005103210 A [0025] [0026] [0027] [0049]

### In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Chem. Rev.*, 1978, vol. 78, 37 [0040]
- *Synthesis*, 1971, 190 [0040]
- **L. B. VOLODARSKY et al.** Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides. CRC Press, 1993 [0040]