

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



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

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/015040 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C10L 3/00**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008597
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. August 2003 (02.08.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 35 756.0 5. August 2002 (05.08.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SYMRISE GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Mühlenfeldstr. 1, 37603 Holzminden (DE).
- (71) Anmelder (nur für AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR): **RUHRGAS AG** [DE/DE]; Hutttopstr. 60, 45138 Essen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MANSFELD, Gerd** [DE/DE]; Am Büe 1, 37632 Eschershausen (DE). **EILERS, Jörg** [DE/DE]; Hoher Pforte 5, 37619 Hehlen (DE). **BERTRAM, Heinz-Jürgen** [DE/DE]; Ernst-August-Str.14, 37603 Holzminden (DE). **WOLF, Florian** [DE/DE]; Husumer Str. 4, 20251 Hamburg (DE). **KAESLER, Heribert** [DE/DE]; Flasskuhlerstr. 5a, 44797 Bochum (DE).
- (74) Anwalt: **STILKENBÖHMER, Uwe**; Eisenführ, Speiser & Partner, Martinister. 24, 28195 Bremen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Erklärung gemäß Regel 4.17:**
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: GAS ODORISATION USING PHENOLS AND/OR PHENOL ETHERS

(54) Bezeichnung: GASODORIERUNG MIT PHENOLEN UND/ODER PHENOLETHERN

(57) Abstract: The invention relates to the use of mixtures containing acrylic acid alkyl esters and/or methacrylic acid alkyl esters and phenols and/or phenol ethers for odorising natural gas. The invention also relates to a method for odorising natural gas and to natural gas containing said mixtures.

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



WO 2004/015040 A1

Gasodorierung mit Phenolen und/oder Phenolethern

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

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

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

15 Erdgas besteht hauptsächlich aus Methan (typische Methangehalte liegen im Bereich
50 bis 99 Gew.%, meist im Bereich 60 bis 90 Gew.%) und kann, je nach Herkunft,
daneben unterschiedliche Anteile an Ethan, Propan und höhermolekularen Kohlen-
wasserstoffen enthalten.

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

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

Aus Sicherheitsgründen wird Gas deswegen durch Zusatz von geruchsintensiven
Stoffen odoriert. So ist in Deutschland beispielsweise vorgeschrieben, dass alle Gase,
welche keinen ausreichenden Eigengeruch besitzen und in der öffentlichen Gasver-
30 sorgung verteilt werden, nach dem DVGW-Arbeitsblatt G 280 odoriert werden
(DVGW = Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.). Diese Odoriermittel

sind auch noch in großer Verdünnung wahrnehmbar und rufen auf Grund ihres außergewöhnlich unangenehmen Geruchs wunschgemäß eine Alarmassoziation beim Menschen hervor. In Deutschland werden zurzeit etwa 90 % des Brauchgases mit Tetrahydrothiophen (THT) odoriert (12 - 25 mg / m³); daneben ist auch noch die
5 Odorierung mit Mercaptanen oder Thioethern üblich.

Es kann sinnvoll sein, dem Gas über einen längeren Zeitraum eine höhere Odoriermittelmenge zuzusetzen. Bei der sogenannten Stoßodorierung wird dem Gas, im Vergleich zur üblichen Odorierung, eine bis zu dreifache Menge an Odoriermittel
10 zugeführt. Die Stoßodorierung wird beispielsweise bei Inbetriebnahme neuer Netze oder Leitungsabschnitte zur schnelleren Erreichung der Mindest-Odoriermittelkonzentration angewendet oder auch um kleine Undichtigkeiten an der Gasinstallation festzustellen.

15 THT und Mercaptane sind für eine zuverlässige Odorierung von Gas hervorragend geeignet. Im Zuge eines sensibleren Umgangs mit der Umwelt ist jedoch zu beachten, dass bei der Verbrennung derart odorierter Gase Schwefeloxide als Verbrennungsprodukte anfallen - landesweit einige hundert Tonnen pro Jahr.

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

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

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

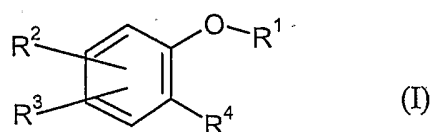
Methyl-iso-butyrat und Prenylacrylat besteht, sowie gegebenenfalls tert.-Butylmercaptan, zur Odorierung von Brenngasen geeignet sind.

5 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. Trotzdem zeigte sich, dass Ethylacrylat oder n-Valeriansäure alleine eingesetzt, auf Grund ihrer geruchlichen Eigenschaften, nicht ausreichend odorierend wirken. Die optimierte Mischung umfasste Ethylacrylat, n-Valeriansäure und Triethylamin, wobei diese Mischung
10 gleiche Gewichtsteile an n-Valeriansäure und Triethylamin sowie 30 bis 80 Gew.% Ethylacrylat enthielt.

In DE-A 19837066 wurde das Problem der schwefelfreien Gasodorierung mittels Mischungen enthaltend mindestens einen Acrylsäure-C₁-C₁₂-alkylester und eine
15 Stickstoffverbindung mit einem Siedepunkt im Bereich 90 bis 210°C und einem Molekulargewicht von 80 bis 160 gelöst, wobei Mischungen enthaltend mindestens zwei verschiedene Acrylsäurealkylester, bevorzugt sind. Als besonders geeignete Stickstoffverbindungen werden alkylsubstituierte 1,4-Pyrazine beschrieben.

20 Es wurden alternative schwefelfreie Odoriermittel zur Odorierung von Erdgas bzw. hauptsächlich aus Methan bestehenden Brenngasen gesucht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Mischungen enthaltend mindestens einen Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester oder mindestens einen
25 Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester, mindestens eine Verbindung der Formel (I)



wobei

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet;

R² bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Acylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeuten;

oder wahlweise R¹ und R⁴ zusammen einen insgesamt 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls mit Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, dessen Ringglieder aus Kohlenstoffatomen und Stickstoffatomen bestehen, wobei R¹ und R⁴ zusammen mindestens ein Kohlenstoffatom und höchstens zwei Stickstoffatome als Ringglieder aufweisen;

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

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Odorierung von Brenngasen mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-% mit den erfindungsgemäßen Mischungen.

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

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

Bei den Alkyl- oder Alkenylgruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen kann es sich um Methyl-, Ethyl-, Ethenyl-, n-Propyl-, 1-Propen-1-yl-, 2-Propen-1-yl-, 2-Propyl-, 1-Propen-2-yl-, n-Butyl-, 1-Butenyl-, 2-Butenyl-, 3-Butenyl-, sec.-Butyl-, 1-

Ethylethenyl-, 1-Methyl-1-propenyl-, 1-Methyl-2-propenyl-, 1,3-Butadien-1-yl-, 1,3-Butadien-2-yl-, 1-Methylen-3-butenyl-, 2-Methylpropyl-, 2-Methyl-1-propenyl-, 2-Methyl-2-propenyl-, 1,1-Dimethylethyl-, n-Pentyl-, 1-Pentenyl-, 2-Pentenyl-, 3-Pentenyl-, 4-Pentenyl-, 1,3-Pentadienyl-, 2,4-Pentadienyl-, 1-Methylbutyl-, 1-Methyl-1-butenyl-, 1-Methyl-1,3-butadienyl-, 1-Methyl-2-butenyl-, 1-Methyl-3-butenyl-, 1-Methylenbutyl-, 1-Methylen-2-butenyl-, 2-Methylbutyl-, 2-Methyl-1-butenyl-, 2-Methyl-1,3-butadienyl-, 2-Methyl-2-butenyl-, 2-Methyl-3-butenyl-, 2-Methylenbutyl-, 2-Methylen-3-butenyl-, 3-Methylbutyl-, 3-Methyl-1-butenyl-, 3-Methyl-1,3-butadienyl-, 3-Methyl-2-butenyl-, 3-Methyl-3-butenyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, 1,1-Dimethyl-2-propenyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 2,3-Dimethylpropyl-, 2,3-Dimethyl-1-propenyl-, 2,3-Dimethyl-2-propenyl-, 2-Methylen-3-methylpropyl-, 2-Methylen-3-methyl-2-propenyl-, 1-Ethylpropyl-, 1-Ethyl-1-propenyl-, 1-Ethenyl-1-propenyl-, 1-Ethyl-2-propenyl-, 1-Ethylen-2-propenylgruppen handeln.

Bei den Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen kann es sich um Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, iso-Propoxy-, n-Butoxy-, sek.-Butoxy-, iso-Butoxy- oder tert.-Butoxygruppen handeln.

Vorteilhaft sind Verbindung der Formel (I), wobei

20

R^1 Wasserstoff oder Methyl bedeutet;

R^2 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Acylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten;

25

oder wahlweise R^1 und R^4 zusammen einen insgesamt 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls mit Alkoxygruppen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkenylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, dessen Ringglieder aus Kohlenstoffatomen und

30

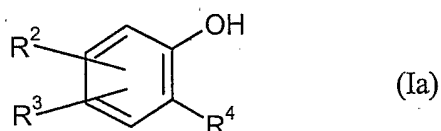
Stickstoffatomen bestehen, wobei R^1 und R^4 zusammen mindestens ein Kohlenstoffatom und ein Stickstoffatom als Ringglieder aufweisen.

Vorteilhaft sind Verbindung der Formel (I), die höchstens 2 Alkylgruppen, höchstens 2 Alkenylgruppen, höchstens 2 Acylgruppen oder höchstens 2 Alkoxygruppen enthalten.

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

10

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



15 wobei

R^2 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy, Isopropoxy, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeuten.

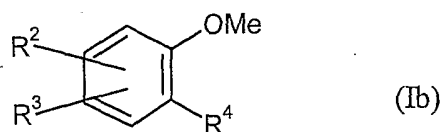
20

Besonders bevorzugt sind neben meta- oder para-Phenolen insbesondere ortho-Phenole sowie 2,3-, 2,4-, 2,5- bzw. 2,6-substituierte Phenole.

25

Vorteilhafte Verbindungen sind Anisole und entsprechen der Formel (Ib):

- 7 -



wobei

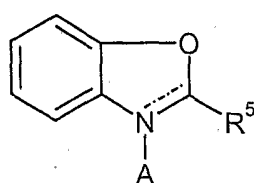
- 5 R^2 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy, Isopropoxy, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeuten.

10

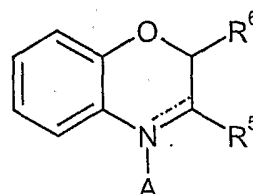
Bevorzugt sind neben monosubstituierten meta- oder para-Anisolen insbesondere ortho-Anisole, sowie 2,3-, 2,4-, 2,5- bzw. 2,6-disubstituierte Anisole.

Weitere vorteilhafte Verbindungen entsprechen der Formel (Ic) und (Id):

15



(Ic)



(Id)

wobei

20

- R^5 Wasserstoff, Acetyl, Propionyl, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeutet;

R⁶ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeutet;

5 A Wasserstoff, Methyl oder ein freies Elektronenpaar bedeutet und

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

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Ic), insbesondere solche, bei denen das
10 Symbol "====" eine Doppelbindung bedeutet.

Die Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-iso-propylester, Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure-iso-butylester,
15 Acrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäure-n-pentylester, Acrylsäure-iso-pentylester und Acrylsäure-n-hexylester.

Bevorzugt sind Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester, insbesondere Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-iso-propylester, Acrylsäure-n-butylester und Acrylsäure-iso-butylester. Ganz besonders bevorzugte
20 Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester sind Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester und Acrylsäure-n-butylester.

Die Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe umfassend Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäure-n-propylester, Methacrylsäure-iso-propylester, Methacrylsäure-n-butylester, Methacrylsäure-iso-butylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Methacrylsäure-n-pentylester, Methacrylsäure-iso-pentylester und Methacrylsäure-n-hexylester.

30 Bevorzugt sind Methacrylsäure-C₁-C₄-alkylester, insbesondere Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäure-n-propylester, Methacryl-

säure-iso-propylester, Methacrylsäure-n-butylester und Methacrylsäure-iso-butylester. Ganz besonders bevorzugte Methacrylsäure-C₁-C₄-alkylester sind Methacrylsäuremethylester und Methacrylsäureethylester.

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

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

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Odoriermittel nebeneinander mindestens zwei Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester, ganz bevorzugt Acrylsäuremethyl- und -ethylester.

- 20 Die Verbindungen der Formel (I) können in den erfindungsgemäßen Mischungen in Mengen von 1 bis 100, vorzugsweise 10 bis 100, insbesondere 20 bis 50 Gewichtsteilen pro 1000 Gewichtsteile Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester und/oder Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester eingesetzt werden.

- 25 Dem erfindungsgemäßen Odoriermittel können beispielsweise zur Stabilitäts-
erhöhung gängige Antioxidantien zugesetzt werden. Beispielhaft sollen genannt
werden Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Ascorbylacetat), Tocophe-
role und Derivate (z.B. Vitamin E, Vitamin E - acetat), Vitamin A und Derivate
(Vitamin A - palmitat) phenolische Benzylamine, Ameisensäure, Essigsäure,
Benzoessäure, Sorbinsäure, Hexamethylentetramin, tert.-Butylhydroxytoluol, tert.-Bu-
tylhydroxyanisol, α -Hydroxysäuren (z.B. Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure),
30 Hydrochinonmonomethylether. Bevorzugte Antioxidantien sind tert.-Butylhydroxy-

toluol (BHT, Jonol), tert.-Butylhydroxyanisol, Hydrochinonmonomethylether und α -Tocopherol.

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

Die Antioxidantien werden bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2, speziell 0,1 bis 1 Gewichtsteilen pro 1000 Gewichtsteile Acrylsäurealkylester
10 und/oder Methacrylsäureester eingesetzt.

Die Gesamtmenge an Antioxidantien im Odoriermittel liegt üblicherweise im Bereich 0,001 - 1 Gew.%, bevorzugt im Bereich 0,01 - 0,5 Gew.%, besonders bevorzugt im Bereich 0,05 - 0,25 Gew.%.
15

Die Menge an Odoriermittel bezogen auf das zu odorierende Gas liegt typischerweise im Bereich 5 - 100 mg/m³, bevorzugt 5 - 50 mg/m³, besonders bevorzugt 10 - 40 mg/m³ und ganz besonders bevorzugt 12 - 30 mg/m³.

20 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

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

Verwendete Abkürzungen:
25

Me-Ac: Methylacrylat; Et-Ac: Ethylacrylat; Bu-Ac: n-Butylacrylat; Me-Me: Methylmethacrylat; Et-Me: Ethylmethacrylat; Bu-Me: n-Butylmethacrylat; BHT: tert.-Butylhydroxytoluol; BHA: tert.-Butylhydroxyanisol; Hydr: Hydrochinonmonomethylether
30

Beispiel 1

Die erfindungsgemäßen Odoriermittel wurden in Konzentrationen von 10, 25 und 50 mg/m³ Erdgas (Methan-Gehalt: 85 Gew.-%) geruchlich bezüglich ihres Warngeruchs und ihrer Warnintensität gegen unodoriertes Erdgas (Blindwert) bewertet.
 5 Diese Konzentrationen entsprechen den typischen Konzentrationen an Odoriermittel im Erdgas bei üblichen Bedingungen bzw. bei Stoßodorierung.

Die Versuchsdurchführung erfolgte bei Raumtemperatur (etwa 20°C) derart, dass in
 10 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 odorisierte 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
 15 Mittelwerte. Dem Industriestandard THT wurde dabei der Wert 10 gegeben.

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

20

Tabelle 1:

Stoff(e)	Stoff(e)	Me-Ac	Et-Ac	Bewertung
THT	100	-	-	10
Acrylsäureethylester		-	100	6
2-Methoxyphenol	5	35	60	9
2-Isopropylphenol	5	35	60	9
2-Ethylphenol	5	35	60	9

Stoff(e)	Stoff(e)	Me-Ac	Et-Ac	Bewertung
2-Methyl-5-isopropylphenol	5	35	60	8,5
2-Methoxy-4-methylphenol	5	35	60	8,5
Anisol	5	35	60	8,5
2-Methylanisol	5	35	60	9
4-Allylanisol	5	35	60	9
2-Methylbenzoxazol	5	35	60	9

Beispiel 2

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

Tabelle 2:

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	Bu-Ac	Bewertung
2-Methoxyphenol	3	37	60	-	8,5
2-Methoxyphenol	3	97	-	-	8,5
3-Methylphenol	3	20	70	17	7,5
2-Ethylphenol	3	37	60	-	8,5
2-Ethylphenol	3	17	50	30	8
2-Isopropylphenol	3	37	60	-	8,5
2-tert.-Butylphenol	3	37	60	-	8,5
2-Methyl-5-isopropylphenol	3	37	60	-	8

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	Bu-Ac	Bewertung
2-Methyl-5-isopropylphenol	3	27	60	10	8
2-Methoxy-4-methylphenol	3	37	60	-	8,5
2-Methoxy-4-methylphenol	3	-	97	-	8,5
2-tert.-Butyl-4-methylphenol	3	37	60	-	8
2,6-Diisopropylphenol	3	37	60	-	7,5

Beispiel 3

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

Tabelle 3:

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	Bu-Ac	Bewertung
Anisol	3	37	60	-	8,5
Anisol	3	97	-	-	8
2-Methylanisol	3	37	60	-	8,5
4-Allylanisol	3	37	60	-	8,5
4-Methylanisol	3	37	60	-	8,5
2-Methylanisol	3	17	50	30	7,5
2-Methylanisol	3	-	97	-	8
4-Methylanisol	3	27	60	10	8
4-Allylanisol	3	10	60	27	7,5

Beispiel 4

5 Tabelle 4 zeigt die Bewertungen für Verbindungen der Formel (Ic), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Tabelle 4:

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	Bu-Ac	Bewertung
2-Methylbenzoxazol	3	37	60	-	8,5
2-Methylbenzoxazol	3	45	30	22	7,5
2-Ethylbenzoxazol	3	37	60	-	8
2-Acetylbenzoxazol	3	37	60	-	7,5

10 **Beispiel 5**

Tabelle 5 zeigt zum Vergleich Bewertungen für Phenole und Phenoether, die nicht im Sinne der Erfindung sind, die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

15

Tabelle 5:

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	Bewertung
4-Aminophenol	3	37	60	3
3-Nitroanisol	3	37	60	4
5-Amino-2-methoxyphenol	3	37	60	3
2-Cyclohexylphenol	3	37	60	5

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	Bewertung
2,6-Dimethyl-4-nitrophenol	3	37	60	2
4-Phenoxyphenol	3	37	60	3

Beispiel 6

5 Tabelle 6 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel mit Acrylaten enthaltend Anti-oxidantien.

Tabelle 6:

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	Bu-Ac	BHT	BHA	Hydr
2-Methoxyphenol	3	60	36,9	-	0,1	-	-
2-Methoxyphenol	3	37	59,9	-	-	-	0,1
3-Methylphenol	3	20	46,9	30	-	0,1	-
2-Ethylphenol	3	40	40	16,8	-	0,1	0,1
2-Ethylphenol	3	-	96,9	-	-	0,1	-
2-Isopropylphenol	3	40	56,9	-	0,1	-	-
2-tert-Butylphenol	3	39,9	37	20	-	0,1	-
2-Methyl-5-isopropylphenol	4	39,9	46	10	0,1	-	-
2-Methoxy-4-methylphenol	3	30	66,8	-	-	-	0,2
Anisol	3	96,9	-	-	0,1	-	-
2-Methylanisol	3,5	20	76,3	-	0,1	0,1	-
4-Allylanisol	2,5	35	40	22,4	0,1	-	-
4-Methylanisol	3	66,9	20	10	0,1	-	-

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	Bu-Ac	BHT	BHA	Hydr
2-Methylbenzoxazol	3	47	49,9	-	-	0,1	-
2-Methylbenzoxazol	3	96,9	-	-	-	-	0,1

Beispiel 7

5 Tabelle 7 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel mit Methacrylaten enthaltend Anti-oxidantien.

Tabelle 7:

Stoff	Stoff	Me-Me	Et-Me	Bu-Me	BHT	BHA	Hydr
2-Methoxyphenol	3	60	36,9	-	0,1	-	-
2-Methoxyphenol	3	96,9	-	-	0,1	-	-
3-Methylphenol	3	37	59,9	-	-	-	0,1
2-Ethylphenol	3	20	46,9	30	-	0,1	-
2-Ethylphenol	3	40	40	16,8	-	0,1	0,1
2-Isopropylphenol	3	-	96,9	-	0,1	-	-
2-tert-Butylphenol	3	40	56,9	-	0,1	-	-
2-Methyl-5-isopropylphenol	4	39,9	46	10	0,1	-	-
2-Methoxy-4-methylphenol	3	96,9	-	-	-	0,1	-
Anisol	3	39,9	37	20	-	0,1	-
2-Methylanisol	3	30	66,8	-	-	-	0,2
4-Allylanisol	3,5	20	76,3	-	0,1	0,1	-
4-Methylanisol	2,5	35	40	22,4	0,1	-	-

Stoff	Stoff	Me-Me	Et-Me	Bu-Me	BHT	BHA	Hydr
2-Methylbenzoxazol	3	96,9	-	-	-	0,1	-
2-Methylbenzoxazol	3	66,9	20	10	0,1	-	-
2-Methylbenzoxazol	3	47	49,9	-	-	0,1	-

Beispiel 8

5 Tabelle 8 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel enthaltend Mischungen von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) und Antioxidantien.

Tabelle 8:

Stoffe	Stoffe	Me-Ac	Et-Ac	Me-Me	BHT
2-Methoxyphenol / Anisol (1:1)	4	36	59,9	-	0,1
2-Methoxyphenol / 2-Ethylphenol (1:2)	3	37	59,9	-	0,1
2-tert-Butylphenol / 4-Allylanisol (1:1)	3	96,9	-	-	0,1
3-Methylphenol / Anisol (1:2)	3	45	39,8	12	0,2
2-Methylbenzoxazol / 2-Ethylphenol (2:1)	3	37	59,9	-	0,1
2-Methylanisol / 2-Methoxyphenol (2:3)	3	20	59,9	17	0,1
2-Isopropylphenol / 2-Methoxyphenol (1:1)	3	34,9	35	27	0,1

10

Beispiel 9

Tabelle 9 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel mit Acrylaten und Methacrylaten enthaltend 0,1 Gewichtsanteile Antioxidantien (BHT oder BHA).

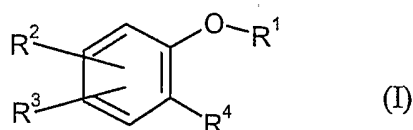
15

Tabelle 9:

Stoff	Stoff	Me-Me	Et-Me	Me-Me	Et-Me
2-Methoxyphenol	3	30	36,9	15	15
2-Methoxyphenol	3	20	59,9	17	-
3-Methylphenol	3	30	20	20	26,9
2-Ethylphenol	3	40	40	16,9	-
2-Ethylphenol	3	20	56,9	-	20
2-Isopropylphenol	4	39,9	40	16	-
2-tert-Butylphenol	3	39,9	27	30	-
2-Methyl-5-isopropylphenol	3	30	20	36,9	10
2-Methoxy-4-methylphenol	3,5	20	36,4	20	20
Anisol	2,5	35	30	22,4	10
2-Methylanisol	3	56,9	20	10	10
4-Allylanisol	3	30	41,9	5	20
4-Methylanisol	3	30	20	20	26,9
2-Methylbenzoxazol	3	30	41,9	5	20
2-Methylbenzoxazol	3	20	56,9	-	20

Patentansprüche

1. Verwendung von Mischungen enthaltend mindestens einen Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester oder mindestens einen Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester, mindestens eine Verbindung der Formel (I)



wobei

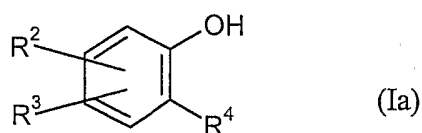
R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet;

R² bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Acylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeuten;

oder wahlweise R¹ und R⁴ zusammen einen insgesamt 5- bis 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls mit Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, dessen Ringglieder aus Kohlenstoffatomen und Stickstoffatomen bestehen, wobei R¹ und R⁴ zusammen mindestens ein Kohlenstoffatom und höchstens zwei Stickstoffatome als Ringglieder aufweisen;

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

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



5

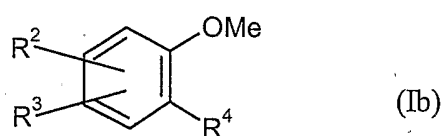
wobei

10

R^2 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy, Isopropoxy, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeuten.

15

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



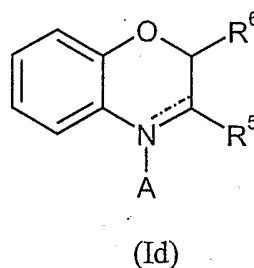
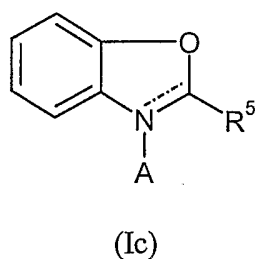
20

wobei

25

R^2 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy, Isopropoxy, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeuten.

4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (I) ausgewählt sind aus Verbindungen der Formel (Ic) oder (Id)



wobei

- 10 R^5 Wasserstoff, Acetyl, Propionyl, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeutet;

- 15 R^6 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Vinyl, Allyl bedeutet;

- 20 A Wasserstoff, Methyl oder ein freies Elektronenpaar bedeutet und das Symbol " " eine Einfach- oder Doppelbindung bedeutet.

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (I) bei 25°C und 1013 mbar flüssig sind.

25

6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylsäure- C_1 - C_6 -alkylester gewählt werden aus Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acryl-

säure-iso-propylester, Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure-iso-butylester, Acrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäure-n-pentylester, Acrylsäure-iso-pentylester, Acrylsäure-n-hexylester.

- 5 7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester gewählt werden aus Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäure-n-propylester, Methacrylsäure-iso-propylester, Methacrylsäure-n-butylester, Methacrylsäure-iso-butylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Methacrylsäure-n-pentylester, Methacrylsäure-iso-pentylester und Methacrylsäure-n-hexylester.
- 10
8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen mindestens zwei Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester enthalten.
- 15
9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen die Verbindungen der Formel (I) mit einem Gewichtsanteil von 1 bis 100 pro 1000 Gewichtsteile Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester und/oder Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester enthalten.
- 20
10. Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.-% enthaltend mindestens einen Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester oder mindestens einen Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester, mindestens eine Verbindung der Formel (I) sowie gegebenenfalls ein Antioxidans.
- 25
11. Brenngas nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Brenngas Erdgas ist.

12. Brenngas nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Antioxidans gewählt ist aus tert.-Butylhydroxytoluol, tert.-Butylhydroxyanisol, Hydrochinonmonomethylether und α -Tocopherol.
- 5 13. Verfahren zur Odorierung von Brenngas mit einem Methan-Anteil von mindestens 60 Gew.%, dadurch gekennzeichnet, dass dem Brenngas eine Mischung enthaltend mindestens einen Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester oder mindestens einen Methacrylsäure-C₁-C₆-alkylester, mindestens eine Verbindung der Formel (I), sowie gegebenenfalls ein Antioxidans zugesetzt wird.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an Antioxidantien in der Mischung bei 0,001 - 1 Gew.-% liegt.
- 15 15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung dem Brenngas in einer Menge von 5 - 100 mg/m³ Gas zugesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/08597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10L3/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10L

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 024 (C-043), 13 February 1981 (1981-02-13) & JP 55 149391 A (RIKEN KORYO KOGYO KK), 20 November 1980 (1980-11-20) abstract	1-15
A	DE 198 37 066 A (RUHRGAS AG ;HAARMANN & REIMER GMBH (DE)) 24 February 2000 (2000-02-24) cited in the application column 2, line 20 - line 26; examples -/--	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

14 November 2003

Date of mailing of the international search report

25/11/2003

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Bertin-van Bommel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/08597

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
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 ---	1-15
A	US 3 509 054 A (IRISH GLENN E ET AL) 28 April 1970 (1970-04-28) abstract; claims ---	1-15
A	US 4 487 613 A (YOSHIDA TAKAO ET AL) 11 December 1984 (1984-12-11) column 5, line 50 -column 6, line 30 ---	1-15
A	KNIEBES D V: "Properties of the human olfactory system" IGT "ODORIZATION III" SYMPOSIUM (1992) PROCEEDINGS 59-72 (1993), XP008024485 Fuel Gas Sciences page 66, paragraph 2 - paragraph 3 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08597

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 55149391	A	20-11-1980	JP	1138315 C	11-03-1983
			JP	57025591 B	31-05-1982
DE 19837066	A	24-02-2000	DE	19837066 A1	24-02-2000
			AT	233802 T	15-03-2003
			AU	750863 B2	01-08-2002
			AU	5730899 A	14-03-2000
			BR	9913053 A	08-05-2001
			CA	2340729 A1	02-03-2000
			DE	59904474 D1	10-04-2003
			DK	1109881 T3	14-07-2003
			EE	200100095 A	17-06-2002
			WO	0011120 A1	02-03-2000
			EP	1329495 A2	23-07-2003
			EP	1109881 A1	27-06-2001
			ES	2189476 T3	01-07-2003
			HU	0103084 A2	28-11-2001
			JP	2002523557 T	30-07-2002
			NO	20010691 A	09-02-2001
			PL	346017 A1	14-01-2002
			PT	1109881 T	31-07-2003
			SI	1109881 T1	30-06-2003
			SK	2332001 A3	11-09-2001
			TR	200100463 T2	23-07-2001
JP 55104393	A	09-08-1980	NONE		
US 3509054	A	28-04-1970	US	3356707 A	05-12-1967
US 4487613	A	11-12-1984	JP	60092396 A	23-05-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/08597

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C10L3/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C10L

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

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 024 (C-043), 13. Februar 1981 (1981-02-13) & JP 55 149391 A (RIKEN KORYO KOGYO KK), 20. November 1980 (1980-11-20) Zusammenfassung ----	1-15
A	DE 198 37 066 A (RUHRGAS AG ;HAARMANN & REIMER GMBH (DE)) 24. Februar 2000 (2000-02-24) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 26; Beispiele ----- -/--	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/11/2003

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertin-van Bommel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08597

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
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) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1-15
A	US 3 509 054 A (IRISH GLENN E ET AL) 28. April 1970 (1970-04-28) Zusammenfassung; Ansprüche ---	1-15
A	US 4 487 613 A (YOSHIDA TAKAO ET AL) 11. Dezember 1984 (1984-12-11) Spalte 5, Zeile 50 - Spalte 6, Zeile 30 ---	1-15
A	KNIEBES D V: "Properties of the human olfactory system" IGT "ODORIZATION III" SYMPOSIUM (1992) PROCEEDINGS 59-72 (1993), XP008024485 Fuel Gas Sciences Seite 66, Absatz 2 - Absatz 3 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08597

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 55149391	A	20-11-1980	JP	1138315	C	11-03-1983
			JP	57025591	B	31-05-1982
DE 19837066	A	24-02-2000	DE	19837066	A1	24-02-2000
			AT	233802	T	15-03-2003
			AU	750863	B2	01-08-2002
			AU	5730899	A	14-03-2000
			BR	9913053	A	08-05-2001
			CA	2340729	A1	02-03-2000
			DE	59904474	D1	10-04-2003
			DK	1109881	T3	14-07-2003
			EE	200100095	A	17-06-2002
			WO	0011120	A1	02-03-2000
			EP	1329495	A2	23-07-2003
			EP	1109881	A1	27-06-2001
			ES	2189476	T3	01-07-2003
			HU	0103084	A2	28-11-2001
			JP	2002523557	T	30-07-2002
			NO	20010691	A	09-02-2001
			PL	346017	A1	14-01-2002
			PT	1109881	T	31-07-2003
			SI	1109881	T1	30-06-2003
			SK	2332001	A3	11-09-2001
			TR	200100463	T2	23-07-2001
JP 55104393	A	09-08-1980	KEINE			
US 3509054	A	28-04-1970	US	3356707	A	05-12-1967
US 4487613	A	11-12-1984	JP	60092396	A	23-05-1985