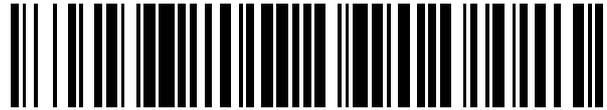


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 521**

51 Int. Cl.:

C10L 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2007 E 07820469 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2066766**

54 Título: **Agentes odorantes con bajo contenido de azufre y estabilidad mejorada**

30 Prioridad:

22.09.2006 DE 202006014741 U

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.10.2015

73 Titular/es:

**SYMRISE AG (100.0%)
Mühlenfeldstrasse 1
37603 Holzminden, DE**

72 Inventor/es:

**EH, MARCUS;
EILERS, JÖRG;
WÖHRLE, INGO y
BRAUN, NORBERT ANDREAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 548 521 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Agentes odorantes con bajo contenido de azufre y estabilidad mejorada

5 La presente invención se refiere a agentes odorantes con bajo contenido de azufre que comprenden o están compuestos por A) éster metílico y/o éster etílico de ácido acrílico, B) tetrahidrotiofeno (THT) y C) éter monometílico de hidroquinona en concentraciones determinadas. En este contexto, la concentración de éter monometílico de hidroquinona es muy reducida. Además de los componentes A), B) y C) mencionados, el agente odorante según la invención puede comprender, igualmente, uno, dos o múltiples componentes con acción estabilizadora, véanse, en este sentido, los datos de los componentes D) y E) más adelante. La invención se refiere también a un correspondiente gas combustible (preferiblemente, gas natural) con una proporción de metano de al menos 60% en peso, que comprende una proporción del agente odorante según la invención.

10 Asimismo, se describe un procedimiento para la odorización de un gas combustible de este tipo.

Los gases ciudad y de coquería utilizados antiguamente para el suministro público de gas contenían componentes con un fuerte olor y, por lo tanto, poseían un intenso olor característico que permitía detectar fácilmente una fuga de gas.

15 Por odorización de gas se entiende la adición de sustancias de olor intenso, que actúan como elementos de advertencia o alarma (agentes odorantes) a gases que carecen de un olor propio importante, es decir, gases esencial o completamente exentos de olor.

20 El gas natural está compuesto principalmente por metano (los contenidos típicos de metano se encuentran en el intervalo de 50 a 99% en peso, más a menudo en el intervalo de 60 a 99% en peso y, habitualmente, de 80 a 99% en peso) y, dependiendo de su origen, puede contener diferentes proporciones de etano, propano e hidrocarburos de peso molecular mayor. El gas natural H (H = high, alto) presenta una proporción de metano de 87 a 99,1% en volumen, y el gas natural L (L = low, bajo) contiene por lo general 79,8 a 87% en volumen de metano.

Debido a su alto grado de pureza, el gas que se utiliza actualmente en la red pública, obtenido normalmente de gas natural, es prácticamente inodoro.

25 Cuando no se detectan a tiempo las fugas, se forman mezclas de gas/aire rápidamente explosivas, con un elevado potencial de riesgo.

30 Por motivos de seguridad, se procede a la odorización del gas por medio de sustancias de olor intenso. De este modo, por ejemplo en Alemania está estipulado que todos los gases que carecen de un olor propio suficiente y que sean distribuidos para el suministro público, estén odorizados de acuerdo con la hoja de trabajo G 280 de la DVGW (DVGW = Asociación Alemana de los Sectores del Gas y el Agua, Asociación Registrada). Estos agentes odorantes deben ser detectables también en gran dilución y su olor extraordinariamente desagradable se asocia con la alarma deseada en el ser humano. El agente odorante no sólo debe poseer un olor desagradable e inconfundible, sino que debe significar, sobre todo, un olor de advertencia. Por lo tanto, el olor del gas odorizado no debe resultar habitual para el ser humano en su vida diaria, por ejemplo en los ámbitos de la cocina y el hogar. En Alemania, se odoriza en la actualidad aproximadamente 90% del gas de servicio con tetrahidrotiofeno (THT) (12 a 25 mg/m³); además, también es frecuente aún la odorización con mercaptanos.

35 Puede ser conveniente agregar al gas una cantidad de agentes odorantes mayor durante un periodo de tiempo prolongado. En la denominada odorización de choque, se aporta al gas una cantidad de agente odorante entre una y tres veces mayor, comparada con la odorización habitual del gas. La odorización de choque se aplica, por ejemplo, en la puesta en marcha de nuevas redes o secciones de tuberías para alcanzar más rápidamente la concentración mínima del agente odorante, o también para la comprobación de pequeñas fugas en la instalación de gas.

El THT por sí solo es muy adecuado para una odorización fiable del gas. Sin embargo, en lo que respecta a la protección del medio ambiente, se debe tener en cuenta que en la combustión de los gases que han sido odorizados de esta forma se generan como productos de combustión mayores cantidades de óxidos de azufre.

45 Dado que, en general, se aspira a reducir o evitar los compuestos de azufre, se han iniciado ya ensayos para desarrollar agentes odorantes con bajo o nulo contenido de azufre.

50 El documento JP-B-51-007481 señala que los ésteres alquílicos de ácido acrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo, exhiben, según es sabido, propiedades odorizantes débiles para los gases combustibles y carecen prácticamente de importancia en este contexto. El documento describe y reivindica el acrilato de alilo como componente odorante eficaz.

En el documento JP-A 55-104393 se describe que los agentes odorantes que contienen un alquino y al menos 2 compuestos seleccionados de un grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de alilo, propionato de etilo, n-butilato de metilo, iso-butilato de metilo y acrilato de prenilo, así como, eventualmente, terc.-butilmercaptano, son apropiados para la odorización de gases combustibles. La cantidad de

- agente odorante, con respecto al peso, es de 50 ppm (mg/kg de gas), preferiblemente mayor o igual a 100 ppm. Con el GLP (gas licuado de petróleo) los mejores resultados se alcanzaron con mezclas que comprenden terc.-butilmercaptano (TBM). Por medio de la adición de 2-butino (50 ppm) a una mezcla de acrilato de metilo (50 ppm), acrilato de alilo (100 ppm) y TBM (5 ppm) se obtuvo un mejor efecto odorante. Una mezcla de 2-butino (50 ppm), metacrilato de alilo (20 ppm), acrilato de metilo (20 ppm), n-butirato de metilo (20 ppm), iso-butirato de metilo (20 ppm), propionato de etilo (20 ppm) y TBM (5 ppm) ofreció el mejor resultado.
- En el documento JP-B-51-034841 se calcularon los “valores umbral del olor” de diversas sustancias, en donde el ácido n-valeriánico, ácido n-butírico, el iso-butiraldehído y distintas aminas de metilo exhibieron bajos “valores umbral de olor” olfativos. El acrilato de etilo y el ácido n-valeriánico, usados de forma individual, no tuvieron un efecto odorante suficiente. Una mezcla optimizada comprendió 50 a 90% en peso de acrilato de etilo, 10 a 50% en peso de ácido n-valeriánico y, opcionalmente, trietilamina. La mezcla que demostró ser más eficaz comprendió acrilato de etilo, ácido n-valeriánico y trietilamina, en donde la mezcla contuvo partes en peso iguales de ácido n-valeriánico y trietilamina, así como 30 a 80% en peso de acrilato de etilo; a un gas combustible en forma gaseosa se agregó una mezcla correspondiente compuesta por 60% en peso de acrilato de etilo y sendos porcentajes de 20% en peso de ácido n-valeriánico y trietilamina en una cantidad de 10 mg/m³.
- Por el documento JP-B-51-021402 se conocen agentes odorantes compuestos por acrilato de etilo (70% en peso) y terc.-butilmercaptano (30% en peso). Esta mezcla se agregó a un gas combustible en formas gaseosa en una cantidad de 5 mg/m³.
- En el documento DE-A-3151215 se describen sustancias olorosas para la odorización de gases para calefacción, compuestas por a) 30 a 70% en peso de alquilo C1-C4-mercaptanos, b) 10 a 30% en peso de n-valeraldehído y/o isovaleraldehído, ácido n-butírico y/o ácido isobutírico, así como eventualmente c) hasta 60% en peso de tetrahidrotiofeno (THT). Estos agentes odorantes se agregaron al gas de calefacción en cantidades de 5 a 40 mg/m³.
- En el documento DE-A 19837066, el problema de la odorización sin azufre de gases se ha resuelto mediante mezclas que contienen al menos un éster de alquilo C1-C12 de ácido acrílico y un compuesto de nitrógeno con un punto de ebullición en el intervalo de 90 a 210°C y un peso molecular de 80 a 160, en donde se prefieren las mezclas que contienen al menos dos ésteres alquílicos de ácido acrílico diferentes. Como compuestos de nitrógeno especialmente adecuados se describen 1,4-pirazinas sustituidas con alquilo.
- Por el documento JP-A 61-223094 se conocen mezclas que contienen a) 1 parte en peso de sulfuro dimetilico, b) 0,8 a 3 partes en peso de terc.-butilmercaptano y c) 0,1 a 0,2 partes en peso de terc.-heptilmercaptano o 0,05 a 0,3 partes en peso de terc.-hexilmercaptano para la odorización de gases combustibles. Estas mezclas muestran un olor a terc.-butilmercaptano que se asocia con el olor del gas ciudad.
- Por el documento JP-A 55056190 se conoce el uso de derivados de norborneno para la odorización de gases combustibles. Se mezcló GLP con 40 mg/kg de una mezcla de partes iguales de 5-etiliden-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno, o con 50 mg/kg de una mezcla de 80% en peso de 5-etiliden-2 norborneno y 20% en peso de acrilato de etilo.
- En el documento DE-A 10058805 se describen mezclas para la odorización del gas ciudad que contienen norborneno o un derivado de norborneno y un diluyente.
- En el documento JP-A 50-126004 se describen aldehídos C4-C7 y compuestos de azufre como agentes odorantes. Se llevó a cabo la odorización de 1 kg de propano con 50 mg de una mezcla de 60% en peso de valeraldehído y 40% en peso de n-butilmercaptano. En este caso, el valeraldehído potencia el olor del n-butilmercaptano. Se utilizó, de manera similar, 2-metil-valeraldehído.
- El documento US 4.487.613 propone agentes odorantes para gases combustibles con una elevada proporción de compuestos que contienen azufre, los cuales contienen, adicionalmente, 2-metoxi-3-isobutil-pirazina y/o 4-metil-4-mercapto-2-pentanona como compuestos que refuerzan el olor de advertencia. Los agentes odorantes dados a conocer según el documento US 4.487.613 pueden contener también cantidades reducidas de éster metílico de ácido acrílico.
- El documento DE 10240028 A1 da a conocer mezclas que contienen
- al menos dos ésteres de alquilo C1-C6 de ácido acrílico;
 - al menos un compuesto del grupo de los mercaptanos C1-C8, tiofenos C4-C12, sulfuros C2-C8 o de los disulfuros C2-C8;
 - al menos un compuesto del grupo de los norbornenos, de los ácidos carboxílicos C2-C5, aldehídos C2-C5, fenoles C6-C10, anisoles C7-C10 o de las pirazinas C4-C10;
 - eventualmente, un antioxidante.

5 El documento WO 2005/061680 describe el uso de una mezcla que contiene (a) al menos dos ésteres de alquilo C1-C6 de ácido acrílico, (b) al menos un compuesto del grupo de los mercaptanos C1-C6, tiofenos C4-C12, sulfuros C2-C8 o de los disulfuros C2-C6 y (c) al menos un compuesto de los norbornenos, ácidos carboxílicos C1-C6, aldehídos C1-C6, fenoles C8-C14, anisoles C7-C14 o de las pirazinas C4-C14 así como, eventualmente, (d) un antioxidante, para la odorización de gases combustibles con una proporción de metano de al menos 60% en peso.

El documento WO 2005/103210 se refiere a agentes odorantes y a los correspondientes gases odorizados, que comprenden:

- i) 0,1 a 49,9% de un tioéter cíclico o de cadena abierta, con un máximo de 9 átomos de C,
- ii) 50 a 99,8% de un éster C1-C12 de ácido acrílico,
- 10 iii) 0,001 a 0,1% de N-óxidos especiales.

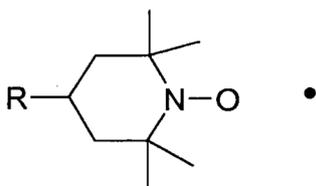
15 Las mezclas propuestas según el documento WO 2005/103210 deben representar agentes odorantes supuestamente mejores. Para ello, el documento WO 2005/103210 argumenta, entre otras causas, que los N-óxidos propuestos impiden de modo efectivo la polimerización radical de los ésteres de ácido acrílico presentes que, lógicamente, se debe evitar en los agentes odorantes. En el documento WO 2005/103210 se prefieren de manera especial las mezclas que contienen acrilato de etilo y THT.

20 Sin embargo, los N-óxidos propuestos según el documento WO 2005/103210 por sí solos no producen una estabilización completa suficiente de los correspondientes agentes odorantes. De esta forma, pueden producirse interacciones entre los N-óxidos y los tioéteres, especialmente en presencia de metales y superficies metálicas tales como, por ejemplo, en los recipientes usados para el almacenamiento del agente odorante, de modo que el olor de advertencia de los agentes odorantes propuestos en este documento puede alterarse y empeorar. Por las interacciones de los N-óxidos con metales y superficies metálicas se puede producir el agotamiento de los N-óxidos, con lo que la estabilización integral de los ésteres de ácido acrílico ya no está garantizada en todos los casos. De esta forma, en presencia de iones de cobre los N-óxidos pueden oxidarse (en las correspondientes nitronas) o, en presencia de iones de hierro, se pueden reducir (en los correspondientes compuestos N-hidroxi).

25 Ahora, se han buscado agentes odorantes alternativos, con bajo contenido en azufre, para la odorización del gas natural o gases combustibles compuestos principalmente de metano, cuyas propiedades sean preferiblemente superiores a las de los agentes odorantes conocidos hasta la fecha, en donde, además de la calidad del olor de advertencia, también es importante la estabilidad al almacenamiento, con el objetivo de que la calidad del olor de advertencia esté garantizada también durante un periodo más prolongado (de almacenamiento).

30 Objeto de la presente invención es una mezcla (designada en lo sucesivo como "agente odorante") que comprende o está formada (esencialmente) por los siguientes componentes:

- A) al menos 75% en peso de éster metílico de ácido acrílico y/o éster etílico de ácido acrílico,
- B) 2 a 19,5% en peso de tetrahidrotiofeno (THT),
- C) 5 a 50 ppm de éter monometílico de hidroquinona,
- 35 así como ninguno, uno o los dos componentes seleccionados del grupo formado por
- D) 0,025 a 0,2% en peso de butilhidroxitolueno y/o butilhidroxianisol,
- y
- E) 5 a 500 ppm de uno o múltiples compuestos de la fórmula (I)



(I)

40 en la cual

R se selecciona del grupo que consiste en H, -OH, -NH₂ y -O₂CR₁, en donde R₁ significa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de C,

con respecto al peso total del agente odorante.

5 En la práctica, es importante también un procedimiento correspondiente para la odorización de gases combustibles con una proporción de metano de al menos 60% en peso (preferiblemente, gas natural) con un agente odorante según la invención. En este caso, se agrega al gas combustible un agente odorante según la invención. En relación con las configuraciones preferidas, se hace referencia a los agentes odorantes preferidos según la invención y a sus usos válidos respectivos.

10 Un objeto adicional de la presente invención es un gas combustible con una proporción de metano de al menos 60% en peso, que comprende un agente odorante según la invención. En relación con el agente odorante preferido para usar en gases combustibles, se hace referencia a las siguientes realizaciones de agentes odorantes preferidos.

El gas combustible que se debe odorizar o, respectivamente, el gas combustible según la invención, tiene una proporción de metano de al menos 60% en peso, preferiblemente de al menos 70% en peso y, de forma especialmente preferida, de al menos 75% en peso.

15 La cantidad total de éster metílico de ácido acrílico y éster etílico de ácido acrílico (componente (A)) en los agentes odorantes según la invención es de al menos 75% en peso, preferiblemente, de al menos 84% en peso.

20 Cuando los agentes odorantes según la invención comprendan éster metílico de ácido acrílico y éster etílico de ácido acrílico, la proporción en peso preferida de éster metílico de ácido acrílico a éster etílico de ácido acrílico se encuentra en el intervalo de 9:1 a 1:9, preferiblemente en el intervalo de 7:3 a 3:7, especialmente en el intervalo de 3:1 a 1:4. De forma muy especialmente preferida, la proporción en peso de éster metílico de ácido acrílico a éster etílico de ácido acrílico está en el intervalo de 1:1 a 1:3.

El agente odorante según la invención contiene 2 a 19,5% en peso, preferiblemente 5 a 15% en peso del compuesto tetrahidrotiofeno (componente (B)).

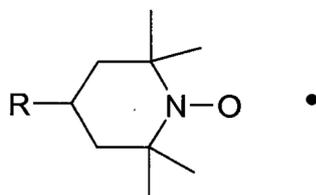
25 El agente odorante según la invención contiene el compuesto éter monometílico de hidroquinona (4-metoxifenol, MeHQ) (componente (C)) en cantidades muy reducidas, que se encuentran en el intervalo de 5 a 50 ppm, preferiblemente 10 a 20 ppm. De manera sorprendente, no es recomendable utilizar cantidades mayores del componente (C) para lograr una elevada estabilidad del agente odorante; por motivos de estabilidad, resulta conveniente emplear las reducidas cantidades previstas según la invención del componente (C), especialmente en presencia del componente (E) (véanse también los ejemplos).

30 Los agentes odorantes según la invención comprenden, preferiblemente:

como componente (D) 0,025 a 0,2% en peso de butilhidroxitolueno y/o butilhidroxianisol

y/o

como componente (E) 5 a 500 ppm de uno o múltiples compuestos de la fórmula (I)



(I)

35 en la cual

R se selecciona del grupo que consiste en H, -OH, -NH₂ y -O₂CR₁, en donde R₁ significa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de C.

40 Cuando están presentes, la cantidad total de los compuestos del componente (D), butilhidroxitolueno (BHT, Jonol, 2,6-di-terc.-butil-p-cresol, E 321) y/o butilhidroxianisol (BHA, E 320) en el agente odorante según la invención está en el intervalo de 0,025 a 0,2% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 0,15% en peso.

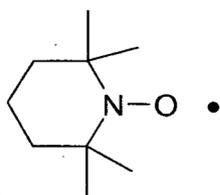
Debido a la presencia del componente (C), especialmente en combinación con uno o los dos componentes (D) y/o (E), se logra en particular una alta estabilidad al almacenamiento de los agentes odorantes según la invención, así

como un gas combustible odorizado. Las pruebas de estabilidad al almacenamiento han demostrado que el olor de advertencia de los agentes odorantes según la invención permanece intacto en gran medida en un gas combustible durante un tiempo superior a los 8 meses a 40°C (incubadora); véanse también los ejemplos más adelante. Con la presencia simultánea del componente (C) y uno de los componentes (D) y/o (E) se logra una estabilidad al almacenamiento especialmente alta.

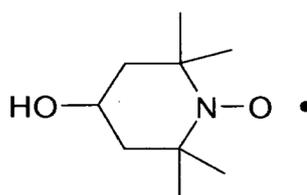
La cantidad total del componente (E) en agentes odorantes preferidos según la invención está en el intervalo de 5 a 500 ppm, preferiblemente en el intervalo de 10 a 200 ppm. Los compuestos de la fórmula (I) son N-óxidos estables.

La síntesis de N-óxidos estables de la fórmula (I) está descrita detalladamente en la bibliografía, por ejemplo en Chem. Rev. 1978, 78, 37, Synthesis 1971, 190, y "Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides", L.B. Volodarsky et al., CRC Press, 1993, ISBN: 0-8493-4590-1.

Los compuestos preferidos para usar en el componente (E) corresponden a la fórmula (I), en la que R = H (2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxilo de la fórmula (Ia), conocido por la abreviatura TEMPO) o R = OH (correspondiente a la fórmula (Ib), y están disponibles en el comercio.



(Ia)



(Ib)

- 15 Las cantidades de agente odorante con respecto al gas combustible que se debe odorizar se encuentran típicamente en el intervalo de 2 a 100 mg/m³, preferiblemente 3 a 50 mg/m³, de manera especialmente preferida, de 5 a 40 mg/m³, y de forma muy especialmente preferida, de 8 a 35 mg/m³.

Preferiblemente, los agentes odorantes según la invención y los gases combustibles que contienen estas mezclas, especialmente el gas natural, además de THT (componente (B)), no contienen terc.-butilmercaptano (TBM) ni etilmercaptano. Preferiblemente, el agente odorante no contiene ningún mercaptano en absoluto. De manera especialmente preferida, el agente odorante según la invención no contiene, con la excepción de tetrahidrotiofeno (componente (B)), ningún compuesto que contenga azufre.

Los agentes odorantes preferidos según la invención comprenden o están compuestos por:

- A) al menos 84% en peso de éster metílico de ácido acrílico y/o éster etílico de ácido acrílico,
 y/o
 B) 5 a 15% en peso de tetrahidrotiofeno (THT),
 y/o
 C) 10 a 20 ppm de éter monometílico de hidroquinona,
 y/o
 D) 0,05 a 0,15% en peso de butilhidroxitolueno y/o butilhidroxianisol,
 y/o
 E) 10 a 200 ppm de uno o múltiples compuestos de la fórmula (I).

Los agentes odorantes especialmente preferidos según la invención comprenden:

- A) al menos 84% en peso de éster metílico de ácido acrílico y/o éster etílico de ácido acrílico,
 B) 5 a 15% en peso de tetrahidrotiofeno (THT),
 y
 C) 10 a 20 ppm de éter monometílico de hidroquinona,

y ninguno, uno o los dos componentes seleccionados del grupo I, formado por

D) 0,05 a 0,15% en peso de butilhidroxitolueno y/o butilhidroxianisol,

y

E) 10 a 200 ppm de uno o múltiples compuestos de la fórmula (I).

5 De forma especialmente preferida, el agente odorante según la invención comprende:

A) al menos 84% en peso de éster metílico de ácido acrílico y/o éster etílico de ácido acrílico,

B) 5 a 15% en peso de tetrahidrotiofeno (THT),

y

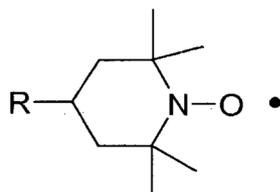
C) 10 a 20 ppm de éter monometílico de hidroquinona,

10 así como uno o los dos componentes seleccionados del grupo que está formado por

D) 0,05 a 0,15% en peso de butilhidroxitolueno

y

E) 10 a 200 ppm de uno o múltiples compuestos de la fórmula (I).



(I)

15 en la cual

R se selecciona del grupo que consiste en H y –OH.

Las mezclas especialmente preferidas se distinguen por una estabilidad al almacenamiento particularmente alta. En los procedimientos de odorización según la invención, con la combinación de éter monometílico de hidroquinona (componente (C)) y al menos un componente adicional (D) y/o (E), se observan mejoras en parte sinérgicas de la estabilidad.

20

Cuando un agente odorante según la invención contiene como componente (E) uno o múltiples compuestos de fórmula (I), no muestra los inconvenientes de los agentes odorantes propuestos en el documento WO 2005/103210, lo cual se debe atribuir supuestamente a la presencia del componente (C), es decir, la presencia de una pequeña cantidad de éter monometílico de hidroquinona.

25 Las odorizaciones muy especialmente preferidas según la invención contienen o están compuestas por

A) al menos 84% en peso de éster metílico de ácido acrílico y/o éster etílico de ácido acrílico,

B) 5 a 15% en peso de tetrahidrotiofeno,

C) 10 a 20 ppm de éter monometílico de hidroquinona,

y

30 D) 0,05 a 0,15% en peso de butilhidroxitolueno.

Las odorizaciones alternativas muy especialmente preferidas según la invención contienen o están compuestas por

A) al menos 84% en peso de éster metílico de ácido acrílico y/o éster etílico de ácido acrílico,

- B) 5 a 15% en peso de tetrahidrotiofeno,
- C) 10 a 20 ppm de éter monometílico de hidroquinona,
- y
- E) 10 a 200 ppm de uno o múltiples compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib).

5 Con estos agentes odorantes muy especialmente preferidos se logró la mejor odorización del gas y, en particular, la mayor estabilidad del agente odorante según la invención y de los gases combustibles según la invención. El olor de advertencia mostró una intensidad máxima y se pudo percibir claramente y sin posible confusión también después de un periodo de almacenamiento de mucho más de 8 meses.

En relación con la presente invención, se describe también en este documento un recipiente que comprende:

- 10 i) un agente odorante según la invención que comprende el componente (E), en donde el agente odorante
- o
- ii) un gas combustible según la invención, que contiene un agente odorante que comprende el componente (E), en donde el gas combustible en el recipiente entra en contacto con un metal o iones metálicos u otros reactivos capaces de reaccionar con el componente (E).

15 En relación con la configuración preferida del agente odorante que comprende el componente (E) que se utiliza en este caso, se hace referencia a las realizaciones anteriores de agentes odorantes y gases combustibles según la invención.

En la práctica, los procedimientos especialmente relevantes para la odorización de un gas combustible con un contenido de metano de al menos 60% en peso (preferiblemente, gas natural) corresponden, en sus configuraciones preferidas, a los agentes odorantes especialmente preferidos según la invención. Preferiblemente, a un gas combustible que se debe odorizar se agrega un agente odorante según la invención en una cantidad que produce un olor de advertencia. Ya se han indicado anteriormente las cantidades que se deben utilizar preferiblemente con respecto a la cantidad de gas combustible que se debe odorizar.

A partir de las reivindicaciones adjuntas se deducen otros aspecto adicionales de la invención.

25 Los ejemplos siguientes explican la invención. Mientras no se indique lo contrario, todos los datos están referidos al peso.

Significados:

MeAC: acrilato de metilo; EtAC: acrilato de etilo; THT: tetrahidrotiofeno; MeHQ: éter monometílico de hidroquinona; BHT: 2,6-di-terc.-butil-p-cresol; TEMPO: 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxilo.

30 Ejemplos

Los agentes odorantes según la invención que aparecen en la siguiente Tabla 1 se sometieron a una evaluación olfativa, en concentraciones de 10 y 25 mg/Nm³ de gas natural (gas natural L; contenido de metano: aproximadamente 85% en volumen) con respecto a su olor de advertencia y su intensidad de alarma en comparación con gas natural no odorizado (valor ciego). Estas concentraciones corresponden a las concentraciones típicas de los agentes odorantes en el gas natural bajo condiciones habituales.

El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) de manera tal que el agente odorante se dosificó a una corriente de gas en un conducto. En el extremo de este conducto de 2 m de longitud (la homogeneización se efectúa en el interior del conducto), el gas odorizado saliente fue evaluado olfativamente por un grupo de examinadores entrenados (8 a 12 personas). La evaluación se llevó a efecto sobre una escala de 1 (muy tenue / advertencia muy escasa) hasta 10 (muy intenso / muy alarmante); los valores indicados son valores medios.

Para estudiar la estabilidad al almacenamiento, los agentes odorantes se agregaron a gas natural L y se analizó olfativamente, de la forma descrita, el gas natural odorizado después de determinados periodos de almacenamiento a 40°C. El criterio utilizado para medir la estabilidad al almacenamiento fue una concordancia olfativa importante entre el gas odorizado almacenado y el olor de advertencia original.

45 Los resultados para las dos concentraciones estudiadas (10 y 25 mg/Nm³) fueron básicamente iguales.

Tabla 1

Ejemplo	EtAC [% en peso]	MeAC [% en peso]	THT [% en peso]	MeHQ	BHT [% en peso]	TEMPO	Evaluación
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

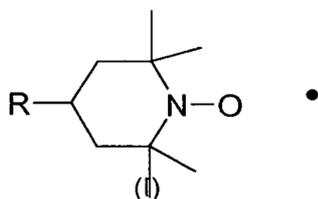
** Estabilidad al almacenamiento mejorada adicionalmente

Después de un tiempo de almacenamiento superior a 8 meses a 40°C, el olor de advertencia en todos los Ejemplos 1 a 6 fue perfectamente perceptible.

- 5 Los agentes odorantes según los Ejemplos 5 y 6, que comprendieron BHT o TEMPO, respectivamente, exhibieron una estabilidad al almacenamiento especialmente alta en el gas natural odorizado. Incluso después de un tiempo de almacenamiento muy superior a 8 meses a 40°C, el olor de advertencia prácticamente no se modificó en comparación con el gas natural recién odorizado.

REIVINDICACIONES

1. Agente odorante que comprende o está compuesto por
- A) al menos 75% en peso de éster metílico de ácido acrílico o éster etílico de ácido acrílico,
- B) 2 a 19,5% en peso de tetrahidrotiofeno (THT),
- 5 C) 5 a 50 ppm de éter monometílico de hidroquinona,
- así como ninguno, uno o los dos componentes seleccionados del grupo formado por
- D) 0,025 a 0,2% en peso de butilhidroxitolueno y/o butilhidroxianisol
- y
- E) 5 a 500 ppm de uno o múltiples compuestos de la fórmula (I)

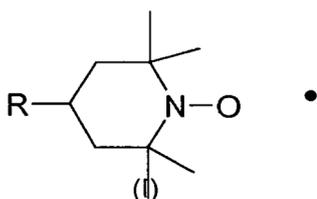


en la cual

R se selecciona del grupo que consiste en H, -OH, -NH₂ y -O₂CR₁, en donde R₁ significa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de C,

con respecto al peso total del agente odorante.

- 15 2. Agente odorante según la reivindicación 1, que comprende
- D) 0,025 a 0,2% en peso de butilhidroxitolueno y/o butilhidroxianisol
- y/o
- E) 5 a 500 ppm de uno o múltiples compuestos de la fórmula (I)



en la cual

R se selecciona del grupo que consiste en H, -OH, -NH₂ y -O₂CR₁, en donde R₁ significa un resto alquilo con 1 a 4 átomos de C.

3. Agente odorante según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende o está compuesto por
- A) al menos 84% en peso de éster metílico de ácido acrílico o éster etílico de ácido acrílico,
- 25 y/o
- B) 5 a 15% en peso de tetrahidrotiofeno (THT),
- y/o
- C) 10 a 20 ppm de éter monometílico de hidroquinona,
- y/o

D) 0,05 a 0,15% en peso de butilhidroxitolueno y/o butilhidroxianisol
y/o

E) 10 a 200 ppm de uno o múltiples compuestos de la fórmula (I).

4. Agente odorante según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende

5 A) al menos 84% en peso de éster metílico de ácido acrílico o éster etílico de ácido acrílico,

B) 5 a 15% en peso de tetrahidrotiofeno (THT),

y

C) 10 a 20 ppm de éter monometílico de hidroquinona,

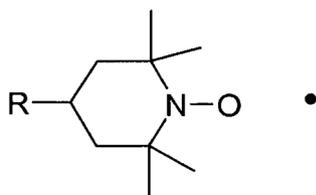
así como ninguno, uno o los dos componentes seleccionados del grupo formado por

10 D) 0,05 a 0,15% en peso de butilhidroxitolueno y/o butilhidroxianisol

y

E) 10 a 200 ppm de uno o múltiples compuestos de la fórmula (I).

5. Agente odorante según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende en el componente (E) uno o múltiples compuestos de la fórmula (I)



(I)

15

en la cual

R se selecciona del grupo formado por H y -OH.

6. Agente odorante según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende

A) al menos 84% en peso de éster metílico de ácido acrílico o éster etílico de ácido acrílico,

20 B) 5 a 15% en peso de tetrahidrotiofeno (THT),

y

C) 10 a 20 ppm de éter monometílico de hidroquinona,

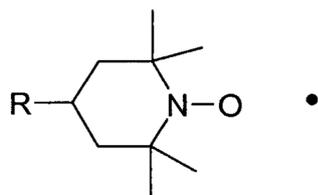
así como ninguno, uno o los dos componentes seleccionados del grupo formado por

D) 0,05 a 0,15% en peso de butilhidroxitolueno

25

y

E) 10 a 200 ppm de uno o múltiples compuestos de la fórmula (I)



(I)

en la cual

R se selecciona del grupo formado por H y -OH.

- 5 7. Agente odorante según una de las reivindicaciones anteriores, que no comprende terc.-butilmercaptano (TBM) ni etilmercaptano.
8. Agente odorante según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente odorante no comprende ningún mercaptano.
9. Agente odorante según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente odorante, con excepción de tetrahidrotiofeno (THT) no comprende ningún compuesto que contiene azufre.
- 10 10. Gas combustible con una proporción de metano de al menos 60% en peso, que comprende un agente odorante tal como se ha definido en alguna de las reivindicaciones anteriores.
11. Gas combustible según la reivindicación 10, caracterizado por que el gas combustible es gas natural.