(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 080 165 B1

(12) **EUROPEAN PATENT SPECIFICATION**

(45) Date of publication and mention of the grant of the patent:
21.01.2004 Bulletin 2004/04

(21) Application number: **99922304.3**

(22) Date of filing: **13.05.1999**

(51) Int Cl.[7]: **C10L 1/14**

(86) International application number:
PCT/GB1999/001523

(87) International publication number:
WO 1999/060077 (25.11.1999 Gazette 1999/47)

(54) **HYDROCARBON LIQUID FORMULATION**

KOHLENWASSERSTOFFFLÜSSIGKEITSFORMULIERUNG

FORMULATION LIQUIDE D'HYDROCARBURES

(84) Designated Contracting States:
BE DE ES FR IT NL

(30) Priority: **15.05.1998 GB 9810408**

(43) Date of publication of application:
07.03.2001 Bulletin 2001/10

(73) Proprietor: **MACFARLAN SMITH LIMITED**
Edinburgh EH11 2QA (GB)

(72) Inventors:
- **RENNER, Bernd**
  D-21220 Seevetal (DE)
- **SCHMIDT, Ulrich**
  D-21635 Jork (DE)
- **TAYLOR, Philip Gerald**
  Montrose, Angus DD10 8AE (GB)
- **SMITH, Cameron James**
  Edinburgh EH9 1SQ (GB)

(74) Representative: **Ede, Eric et al**
Fitzpatricks,
4 West Regent Street
Glasgow G2 1RS, Scotland (GB)

(56) References cited:
EP-A- 0 318 262
EP-A- 0 884 377
DE-C- 19 605 162
GB-A- 866 605
GB-A- 955 309
US-A- 4 005 038
US-A- 4 084 939

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Convention).

EP 1 080 165 B1

Description

Technical Field

[0001] This invention relates to a denaturant formulation suitable for discouraging the ingestion of hydrocarbon liquids particularly paraffinic liquids such as lamp oil, white spirit, kerosene and other hydrocarbon solvents.

Background Art

[0002] Liquid hydrocarbons are widely used for various technical purposes and are often available for household purposes, where unguarded use or storage may present risks to children and domestic animals who may confuse them with potable liquids. This is especially so in third world countries where near starving children will consume virtually any liquid in their desperation to quench a thirst. The inadvertent consumption of such liquids by vulnerable individuals is also a high risk because they are available as essentially colourless transparent liquids which are visually indistinguishable from water. The physiological damage arising from deliberate or inadvertent consumption of these liquids is serious and may be fatal. However, it is not practical to keep such substances permanently under secure conditions to avoid unauthorised access or uninformed intervention. Therefore it is desirable to denature the liquids in some way to render them undrinkable or at least to discourage ingestion thereof.

[0003] Aversive agents are known which impart a highly bitter taste to substances when mixed therewith. These cause such a bitter taste if an attempt is made to swallow the substance that the substance is rejected immediately, which usually avoids absorption or ingestion of amounts having any lasting harmful effect. Reference may be made to earlier patents including GB-A-955 309, for quaternary salts and compositions containing them, and GB-B-2 212 814 relating to aversive agents for liquid hydrocarbons.

[0004] Denatonium benzoate otherwise known as lignocaine benzyl benzoate is cited in the Guinness Book of Records as the most bitter substance known to man, and its preparation and properties are described in GB-A-955 309. It is available commercially under the Registered Trade Mark **"BITREX".** Other denatonium salts are known in the literature. Denatonium saccharide is a bittering agent analogous to denatonium benzoate and is described in US-A-4 652 577.

[0005] Liquid hydrocarbons of the type of concern here are predominantly organic liquids of an aliphatic character (alkanes) and mainly recognisable as of the liquid paraffin type but the invention is not restricted to a particular petroleum distillate fraction commonly called paraffin oil. The problem may be explained more generally by an understanding that aliphatic liquids are useful because of their relative chemical inertness. This, for example, makes white spirit useful as a diluent in enamel paints or as a cleaning liquid for removal of certain paints from surfaces without chemically attacking the surface. This predictable non-reactive character and stability, whilst providing desirable properties for marketing products based on such liquids, also presents a problem when seeking to include a denaturant or aversive agent therein. Thus the most preferred denaturant, denatonium benzoate, is extremely insoluble in apolar liquids. Therefore even though that denaturant would exhibit an acceptable level of aversive activity at concentrations as low as 10 ppm it has not proved possible to introduce it directly to liquid hydrocarbons and maintain a satisfactory level of concentration therein for a sufficient period of time even to satisfy a typical shelf life before eventual use. As cited in GB-B-2 212 814, the denaturant does not form a stable solution in kerosine or the like liquids and tends to migrate rapidly to the container walls.

[0006] This problem was addressed in GB-B-2 212 814, by introducing the desired denaturant, and at least one surfactant to the liquid hydrocarbon. This had the reported effect of permitting the desired aversion agent which has a high hydrophilic character but low lipophilic character to function in the desired manner without any inhibition of the rapid organoleptic reaction.

[0007] The need to introduce surfactants inevitably adds some expense to the product. Furthermore, there is now some doubt as to the effectiveness thereof with all target products, particularly with the higher levels of purity now achievable in comparison with the equivalent products routinely produced commercially over a decade ago. Presently there is tighter control on permissible levels of incidental aromatic contaminants in current commercial products, < 0.1% being achievable for some white oils of the n-paraffin type. It is postulated that the effectiveness of the previous proposal may have been enhanced by such incidental contaminants which facilitated the "solvation" of the small amounts of the preferred denaturant on account of its aromatic components.

[0008] Having researched this problem it is now proposed to adopt a different approach to achieving the objective of introducing a sufficient amount of hydrophilic denaturant or aversive agent into a liquid hydrocarbon of an essentially aliphatic character to deter ingestion of physiologically harmful amounts thereof .

Disclosure of Invention

[0009] The aforesaid objective is achievable as described hereinafter and defined in the appended claims by utilising a stabiliser in the form of a co-solvent which is at least miscible with the target hydrocarbon and has sufficient affinity with the selected aversion agent which is a denatonium salt, (preferably denatonium benzoate) to permit introduction of effective amounts thereof to the target hydrocarbon with satisfactory stability of the final formulation.

[0010] Suitable co-solvents for the purposes of the invention are C_6-C_{20} aliphatic or alicyclic alkanols, including diols and diol mono-ethers, esters, and mixtures thereof having at least one available, i.e. underivatised, hydroxyl group. A preliminary screening test to confirm or determine suitability of a co-solvent from amongst these classes of solvents would include determining if the solvent under consideration is miscible with the hydrocarbon to be denatured and if it is also capable of dissolving the desired denaturant at a satisfactory level, say 0.1%. Preliminary work suggests that substituted alkanols would be acceptable.

[0011] Thus, according to the present invention, there is provided a method for rendering a liquid hydrocarbon unpalatable with an aversive agent having poor solubility in said liquid hydrocarbon, comprising selecting a stabiliser in the form of a co-solvent from C_6-C_{20} aliphatic or alicyclic alkanols and diols, optionally substituted with ester, ether, ketonic, alicyclic and/or aromatic groups, and having at least one available, i.e. underivatised, hydroxyl group, singularly or as mixtures, said co-solvent being miscible with..the liquid hydrocarbon to be denatured and being a solvent in which the aversive agent is soluble, dissolving the aversive agent in the co-solvent and introducing an effective amount of the solution into the liquid hydrocarbon.

[0012] Preferred stabilisers include diols and diol mono-ethers, esters, and mixtures thereof particularly branched chain lower secondary alkanol esters of lower fatty acids, especially those formed using a secondary diol. An especially suitable co-solvent is 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diol-monoisobutanoate (CAS-Nr. : 25265-77-4, $C_{12}H_{24}O_3$), which proved to be uniquely suitable for the purpose of the invention.

[0013] Alkanols which have not been derivatised have also been observed to be useful for the purposes of the invention with varying degrees of stability. Thus whilst preliminary tests suggest that aliphatic or alicyclic alkanols, i.e. C_2-C_{20} and above such as 1-butanol and isopropanol, would show varying degrees of stability, according to the invention one would select C_6-C_{20} alkanols, such as 1-octanol, 1-hexadecanol, and mixtures thereof with esters such as 1-octanol/ethyl acetate 1:1 w/w which are now found to be effective in enabling introduction of the preferred aversive agent "BITREX®" at the desired level.

[0014] In accordance with the invention a base oil to be denatured is selected, a preferred denaturant such as the aversive agent denatonium benzoate is provided, a stabilising co-solvent therefor is selected from amongst alkanols and aliphatic esters of the aforesaid type, the denaturant is introduced to the co-solvent and dissolved therein e.g. by stirring or similar agitation, to provide a doping medium and thereafter an amount of said doping medium sufficient to have an aversive organoleptic effect is added to the base oil to denature same.

Modes for Carrying Out the Invention

[0015] The preparatory work leading to the realisation of the present invention included study of many liquids considered to be potentially suitable for use as co-solvents for the purposes of the invention. The study lead to evaluation of a number of liquids of apparently generally similar chemical and physical properties.

[0016] The following Table I summarises the results of this evaluation stage, and in particular assesses the success in obtaining a clear stable formulation of the preferred denaturant (denatonium benzoate/ "**BITREX**"®) in a target commercial product to be denatured (lamp oil). Those combinations marked as "FAIL" were observed to exhibit turbidity and insufficient stability in the amount of denaturant introduced to the lamp oil. In each case, the only critical variation lay in the selection of the co-solvent. Apart from the attempted use of rape seed oil, it is assumed that the co-solvent is essentially a single chemical entity. The results clearly showed that use of 2,2,9-trimethylpentan-1,3-diol-monoisobutanoate is highly effective in achieving the objective of the invention.

Co-solvent	Assessment
2-Ethylhexyllaurate	FAIL
Isopropyllaurate	FAIL
Isopropyldecanoate	FAIL
2-Ethylhexyl-2-ethylhexanoate	FAIL
Rapeseed Oil	FAIL
2,2,4-trimethylpentan-1,3-diol-monoisobutanoate	PASS

[0017] The successful co-solvent in Table I is commercially available under the trade mark TEXANOL® from Eastman Chemical Company (USA).

[0018] As an illustrative example of procedure, one may prepare a 40ppm "BITREX®" doped lamp oil by simply stirring in a previously prepared 0.1% solution of "BITREX®" in the selected co-solvent TEXANOL® to a level of 4% (all amounts described herein are w/w). A similar procedure was found effective in denaturing, white spirit, dearomatised white spirit, and isoparaffin.

[0019] Similar tests were conducted using 0.1% Bitrex® in the co-solvents shown in Table II below.

	Pass/Fail	
Co-solvent	**Lamp-oil**	**White Spirit**
Texanol®	Pass	Pass
1-Octanol	Pass	Pass
1-Octanol/Ethyl acetate 1:1 w/w	Pass	Pass
Ethyl DL-2-hydroxyhexanoate	Pass	Pass
1-Butanol	Pass	Pass
Isopropanol	Pass	Pass
Ethanol	Pass	Pass
1-Hexadecanol	Pass	np
Ethyl DL-2-hydroxycaproate	Pass	np
Ethyl Acetate	Fail	np
Dichloromethane	Fail	np
Methyl Hexanoate	Fail	np

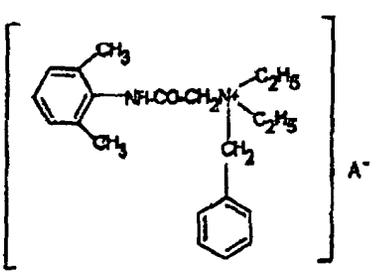
- Pass = clear solution, Fail = cloudy solution,
- np = Test not performed

Industrial Applicability

[0020] The fact that it has proved possible to incorporate the preferred denaturing substance at levels effective in achieving an aversive effect in apolar liquid hydrocarbons which are essentially free of aromatic content even upon storage of the treated product without the need to use surfactants or the like additives is surprising and of significant commercial value.

Claims

1. An apolar aliphatic hydrocarbon-based liquid containing, as an aversion agent, an aversively effective amount of a compound of the formula:-



wherein A^- is an anion, and a solvent miscible with said liquid, as a stabiliser for promoting the effective presence of the aversion agent in said liquid, said stabiliser being selected from C_6-C_{20} aliphatic and alicyclic alkanols, including diols and diol mono-ethers, said alkanols being optionally substituted with ester, ether, ketonic, alicyclic, and/or aromatic groups, but retaining at least one available, i.e. underivatised, hydroxyl group, the amount of said stabiliser being sufficient to retain an aversively effective amount of said aversive agent in said liquid.

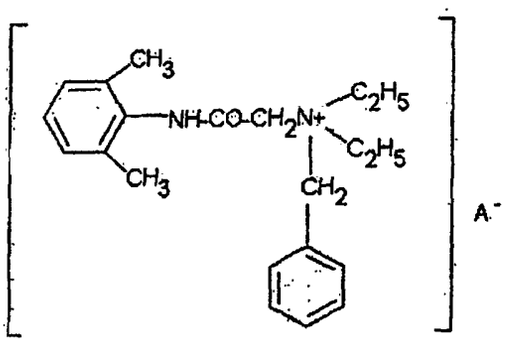
2. An apolar liquid according to claim 1, wherein said stabiliser is selected from 1-octanol, and 1-hexadecanol.

3. An apolar liquid according to claim 1, wherein said stabiliser is ethyl-DL-2-hydroxyhexanoate.

4. An apolar liquid according to claim 1, wherein said stabiliser is 2,2,4-trimethylpentan-1,3,-diol monoisobutanoate.

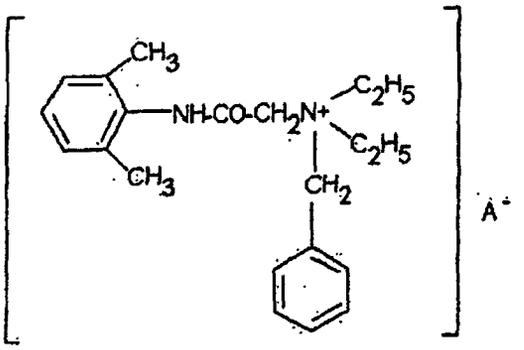
5. An apolar liquid according to claim 1, wherein said stabiliser is a mixture of 1-octanol and ethyl acetate (1:1w/w).

6. A method of rendering an apolar aliphatic hydrocarbon-based liquid unpalatable comprising, selecting an aversive agent of the formula:



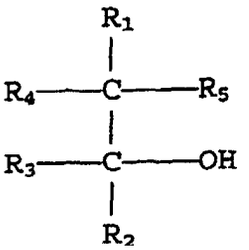
wherein A- is an anion, and providing a liquid stabiliser selected from C_6-C_{20} aliphatic and alicyclic alkanols, including diols and diol mono-ethers, said alkanols being optionally substituted with ester, ether, ketonic, alicyclic, and/or aromatic groups, but retaining at least one available, i.e. underivatised, hydroxyl group, as a solvency stabiliser for said aversive agent, introducing a predetermined amount of said agent to said stabiliser to form a doping medium therefrom, and adding an effective amount of that doping medium to an apolar aliphatic hydrocarbon-based liquid, whereby said liquid is rendered unpalatable and an aversively effective amount of said aversive agent is retained in said liquid.

7. A method of rendering an apolar aliphatic hydrocarbon-based liquid unpalatable according to claim 6, comprising, selecting an aversive agent of the formula:

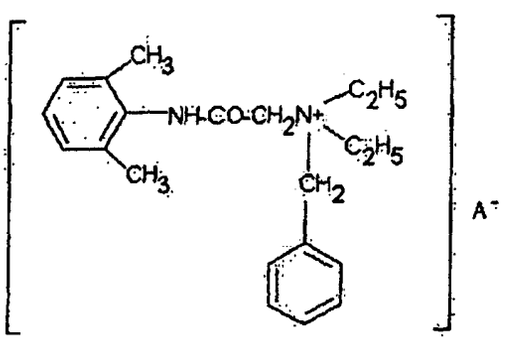


wherein A^- is an anion, and providing at least one solvency stabiliser for said agent, selected from 1-octanol, 1-hexadecanol, ethyl-DL-2-hydroxyhexanoate, 2,2,4-trimethylpentan-1,3,-diol monoisobutanoate, and a mixture (1:1 w/w) of 1-octanol with ethyl acetate, introducing a predetermined amount of said.agent to said selected stabiliser to form a doping medium therefrom, and adding an effective amount of that doping medium to an apolar aliphatic hydrocarbon-based liquid whereby said liquid is rendered unpalatable and an aversively effective amount of said aversive agent is retained in said liquid.

8. A doping medium for use in a treatment process rendering an apolar aliphatic hydrocarbon liquid unpalatable, said medium consisting essentially of at least one stabiliser conforming to the generic formula:-



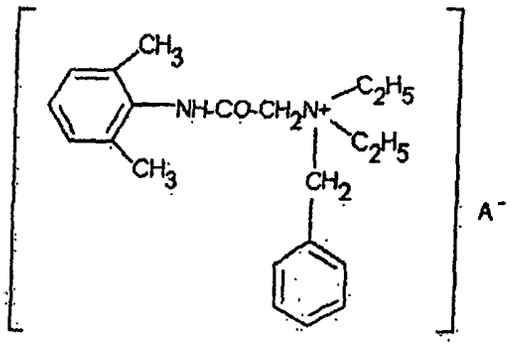
where R_1, R_2, R_3, R_4 and R_5 are independently selected from the group consisting of hydrogen, and a substituted or an unsubstituted, straight or branched chain aliphatic hydrocarbon, wherein each hydrocarbon optionally comprises one or more substituents selected from the group comprising alkanols, esters, ethers, ketones, alicyclic entities and aromatic entities, wherein the number of carbon atoms comprised within R_1, R_2 and R_3 combined is not less than four and does not exceed eighteen, and an aversive agent of the formula:-



wherein A^- is an anion, in an amount effective for use in a treatment process rendering an apolar aliphatic hydro-

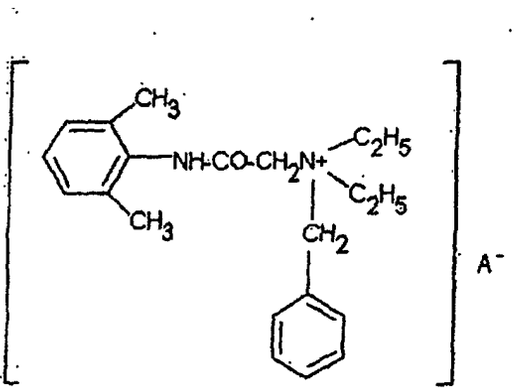
carbon liquid unpalatable.

9. A doping medium as claimed in claim 8 for use in a treatment process rendering an apolar aliphatic hydrocarbon liquid unpalatable and consisting essentially of a stabiliser selected from 2,2,4-trimethylpentan-1,3,-diol monoisobutanoate, ethyl-DL-2-hydroxyhexanoate, 1-octanol, 1-hexadecanol, and a mixture of 1-octanol/ethyl acetate (1:1 w/w), and an aversive agent of the formula:-



wherein A^- is an anion, in an amount effective for rendering said apolar aliphatic hydrocarbon liquid unpalatable, the presence of the said stabiliser enabling an aversively effective amount of said aversive agent to be retained in said liquid.

10. Use of a doping medium in a treatment process rendering an apolar aliphatic hydrocarbon liquid unpalatable, said doping medium comprising an aversive agent of the formula:-



wherein A^- is an anion, in an amount effective for rendering said apolar aliphatic hydrocarbon liquid unpalatable, and a solvent miscible with said liquid and having at least one available, i.e. underivatised, hydroxyl group, as a solvency stabiliser for promoting the effective presence of the aversion agent in said liquid, said stabiliser being selected from C_6-C_{20} aliphatic and alicyclic alkanols, including diols and diol mono-ethers, optionally substituted with ester, ether, ketonic, alicyclic, and/or aromatic groups, said amount of said stabiliser being sufficient to retain an aversively effective amount of said aversive agent in said apolar aliphatic hydrocarbon liquid.

11. Use of a doping medium as defined in claim 10, wherein the doping medium is a doping medium according to Claim 8, or Claim 9, and wherein the hydrocarbon liquid contains less than 0.1% aromatic substances before treatment.

12. Use of a doping medium as defined in claim 10, wherein the doping medium is a doping medium according to Claim 8, or Claim 9, and wherein the hydrocarbon liquid is a white oil.

13. Use of a doping medium as defined in claim 10, wherein the doping medium is a doping medium according to Claim 8, or Claim 9, and wherein the hydrocarbon liquid is a de-aromatised mixture of n-paraffins.

14. Use of a doping medium as defined in Claim 10, wherein said solvency stabiliser is 2,2,4-trimethylpentan-1,3,-diol monoisobutanoate.

15. Use of a doping medium as defined in Claim 10, wherein said solvency stabiliser is ethyl-DL-2-hydroxyhexanoate.

16. Use of a doping medium as defined in Claim 10, wherein said solvency stabiliser is a mixture of 1-octanol and ethyl acetate (1:1w/w).

17. Use of a doping medium as defined in Claim 10, wherein the hydrocarbon liquid contains less than 0.1% aromatic substances before treatment.

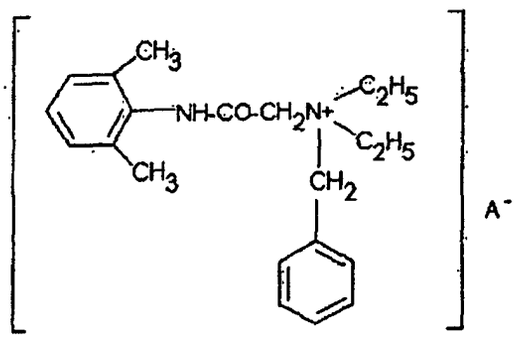
18. Use of a doping medium as defined in Claim 10, wherein the hydrocarbon liquid is a white oil.

19. Use of a doping medium as defined in Claim 18 wherein the hydrocarbon liquid is a de-aromatised mixture of n-paraffins.

20. Use according to any one of Claims 10 to 19, wherein the aversive agent is sufficiently stabilised to maintain a level of at least 10 ppm thereof in the treated liquid.

21. Use according to any one of Claims 10 to 19, wherein the aversive agent is sufficiently stabilised to maintain a level of at least 40 ppm thereof in the treated liquid.

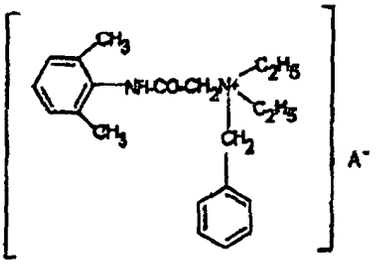
22. An apolar aliphatic hydrocarbon-based liquid according to Claim 1, containing a compound of the formula:



wherein A^- is an anion, as an aversive agent, and 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diol-monoisobutanoate as a stabiliser present in the range of from 0.1 to 25% (w/w) and enabling an aversively effective amount of the agent to be retained in the liquid.

Patentansprüche

1. Unpolare aliphatische Kohlenwasserstoffflüssigkeit als Vergällungsmittel mit einer vergällend wirksamen Menge einer Verbindung der Formel:



wobei A- ein Anion ist, und einem mit der Flüssigkeit mischbaren Lösungsmittel als Stabilisator zur Unterstützung der wirksamen Gegenwart des Vergällungsmittels in der Flüssigkeit, wobei der Stabilisator ausgewählt ist aus aliphatischen und alicyclischen C_6-C_{20}-Alkanolen, einschließlich Diolen und Diolmonoethern, welche optional mit Estergruppen, Ethergruppen, Ketongruppen, alicyclischen und/oder aromatischen Gruppen substituiert sind, aber wenigstens eine verfügbare, das heißt nicht derivatisierte, Hydroxylgruppe aufweisen, wobei die Menge des Stabilisators ausreicht, um eine vergällend wirksame Menge des Vergällungsmittels in der Flüssigkeit zu erhalten.

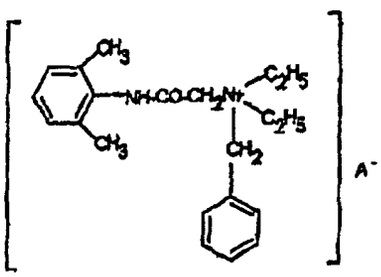
2. Unpolare Flüssigkeit nach Anspruch 1, wobei der Stabilisator aus 1-Octanol und 1-Hexadecanol ausgewählt ist.

3. Unpolare Flüssigkeit nach Anspruch 1, wobei der Stabilisator Ethyl-DL-2-hydroxyhexanoat ist.

4. Unpolare Flüssigkeit nach Anspruch 1, wobei der Stabilisator 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diolmonoisobutanoat ist.

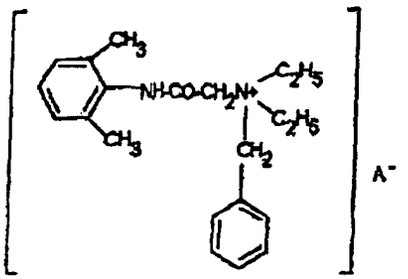
5. Unpolare Flüssigkeit nach Anspruch 1, wobei der Stabilisator eine Mischung aus 1-Octanol und Ethylacetat (Gewichtsverhältnis 1:1) ist.

6. Verfahren zum Ungenießbarmachen einer unpolaren aliphatischen Kohlenwasserstoffflüssigkeit umfassend die Wahl eines Vergällungsmittels der Formel:



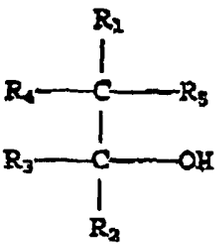
wobei A- ein Anion ist, und das Bereitstellen eines flüssigen Stabilisators ausgewählt aus aliphatischen und alicyclischen C_6-C_{20}-Alkanolen, einschließlich Diolen und Diolmonoethern, welche optional mit Estergruppen, Ethergruppen, Ketongruppen, alicyclischen und/oder aromatischen Gruppen substituiert sind, aber wenigstens eine verfügbare, das heißt nicht derivatisierte, Hydroxylgruppe aufweisen, als Lösungsstabilisator des Vergällungsmittels, das Einbringen einer vorbestimmten Menge des Mittels in den Stabilisator zur Ausbildung eines Dotiermittels und das Zusetzen einer wirksamen Menge des Dotiermittels zu einer unpolaren aliphatischen Kohlenwasserstoffflüssigkeit, wodurch die Flüssigkeit ungenießbar gemacht wird und eine vergällend wirksame Menge des Vergällungsmittels in der Flüssigkeit erhalten bleibt.

7. Verfahren zum Ungenießbarmachen einer unpolaren aliphatischen Kohlenwasserstoffflüssigkeit nach Anspruch 6 umfassend die Wahl eines Vergällungsmittels der Formel:

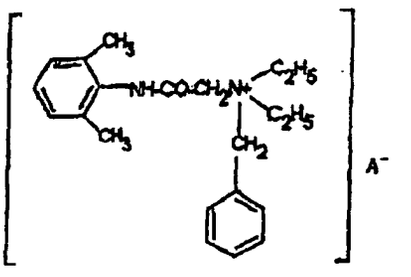


wobei A- ein Anion ist, und das Bereitstellen wenigstens eines Lösungsstabilisator des Vergällungsmittels ausgewählt aus 1-Octanol, 1-Hexadecanol, Ethyl-DL-2-hydroxyhexanoat, 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol-monoisobutanoat und einer Mischung (Gewichtsverhältnis 1:1) aus 1-Octanol und Ethylacetat, das Einbringen einer vorbestimmten Menge des Mittels in den Stabilisator zur Ausbildung eines Dotiermittels und das Zusetzen einer wirksamen Menge des Dotiermittels zu einer unpolaren aliphatischen Kohlenwasserstoffflüssigkeit, wodurch die Flüssigkeit ungenießbar gemacht wird und eine vergällend wirksame Menge des Vergällungsmittels in der Flüssigkeit erhalten bleibt.

8. Dotiermittel zur Verwendung in einem Aufbereitungsverfahren zum Ungenießbarmachen einer unpolaren aliphatischen Kohlenwasserstoffflüssigkeit, wobei das Mittel im Wesentlichen aus wenigstens einem Stabilisator entsprechend der allgemeinen Formel:

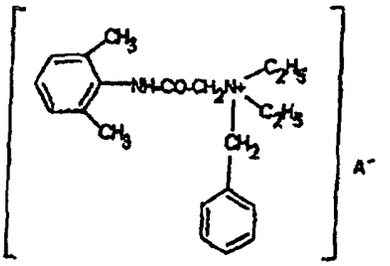


wobei R_1, R_2, R_3, R_4 und R_5 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und einem substituierten oder nicht substituierten, geradkettigen oder verzweigtkettigen Kohlenwasserstoff, wobei jeder Kohlenwasserstoff optional einen oder mehrere Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkanolen, Estern, Ethern, Ketonen, alicyclischen Gruppen und aromatischen Gruppen umfasst, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome der Reste R_1, R_2 und R_3 zusammen nicht weniger als vier und nicht mehr als 18 beträgt, und einem Vergällungsmittel folgender Formel besteht:



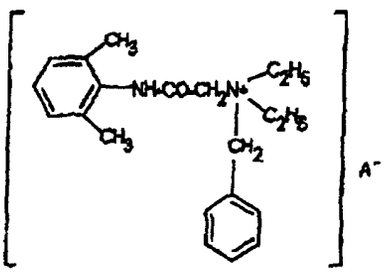
wobei A- ein Anion ist, und zwar in einer Menge, die zur Verwendung in einem Aufbereitungsverfahren zum Ungenießbarmachen einer unpolaren aliphatischen Kohlenwasserstoffflüssigkeit wirksam ist.

9. Dotiermittel nach Anspruch 8 zur Verwendung in einem Aufbereitungsverfahren zum Ungenießbarmachen einer unpolaren aliphatischen Kohlenwasserstoffflüssigkeit und im Wesentlichen bestehend aus einem Stabilisator ausgewählt aus 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol-monoisobutanoat, Ethyl-DL-2-hydroxyhexanoat, 1-Octanol, 1-Hexadecanol und einer Mischung aus 1-Octanol/Ethylacetat (Gewichtsverhältnis 1:1) und einem Vergällungsmittel der Formel:



wobei A- ein Anion ist, und zwar in einer Menge, die zum Ungenießbarmachen der unpolaren aliphatischen Kohlenwasserstoffflüssigkeit wirksam ist, wobei die Gegenwart des Stabilisators das Erhalten einer vergällend wirksamen Menge des Vergällungsmittels in der Flüssigkeit ermöglicht.

10. Verwendung eines Dotiermittels in einem Aufbereitungsverfahren zum Ungenießbarmachen einer unpolaren aliphatischen Kohlenwasserstoffflüssigkeit, wobei das Dotiermittel ein Vergällungsmittel der Formel



wobei A- ein Anion ist, umfasst, und zwar in einer Menge, die zum Ungenießbarmachen der unpolaren aliphatischen Kohlenwasserstoffflüssigkeit wirksam ist, sowie ein mit der Flüssigkeit mischbares Lösungsmittel mit wenigstens einer verfügbaren, das heißt nicht derivatisierten, Hydroxylgruppe als Stabilisator zur Unterstützung der wirksamen Gegenwart des Vergällungsmittels in der Flüssigkeit, wobei der Stabilisator ausgewählt ist aus aliphatischen und alicyclischen C_6-C_{20}-Alkanolen, einschließlich Diolen und Diolmonoethern, welche optional mit Estergruppen, Ethergruppe, Ketongruppen, alicyclischen und/oder aromatischen Gruppen substituiert sind, wobei die Menge des Stabilisators ausreicht, um eine vergällend wirksame Menge des Vergällungsmittels in der Flüssigkeit zu erhalten.

11. Verwendung eines Dotiermittels wie in Anspruch 10 definiert, wobei das Dotiermittel ein Dotiermittel nach Anspruch 8 oder Anspruch 9 ist und wobei die Kohlenwasserstoffflüssigkeit vor der Aufbereitung weniger als 0,1 % aromatische Substanzen enthält.

12. Verwendung eines Dotiermittels wie in Anspruch 10 definiert, wobei das Dotiermittel ein Dotiermittel nach Anspruch 8 oder Anspruch 9 ist und wobei die Kohlenwasserstoffflüssigkeit ein Weißöl ist.

13. Verwendung eines Dotiermittels wie in Anspruch 10 definiert, wobei das Dotiermittel ein Dotiermittel nach Anspruch 8 oder Anspruch 9 ist und wobei die Kohlenwasserstoffflüssigkeit eine entaromatisierte Mischung aus n-Paraffinen ist.

14. Verwendung eines Dotiermittels wie in Anspruch 10 definiert, wobei der Lösungsstabilisator 2,2,4-Trimethylpentan-

1,3-diol-monoisobutanoat ist.

15. Verwendung eines Dotiermittels wie in Anspruch 10 definiert, wobei der Lösungsstabilisator Ethyl-DL-2-hydroxy-hexanoat ist.

16. Verwendung eines Dotiermittels wie in Anspruch 10 definiert, wobei der Lösungsstabilisator eine Mischung aus 1-Octanol/Ethylacetat (Gewichtsverhältnis 1:1) ist.

17. Verwendung eines Dotiermittels wie in Anspruch 10 definiert, wobei die Kohlenwasserstoffflüssigkeit vor der Aufbereitung weniger als 0,1 % aromatische Substanzen enthält.

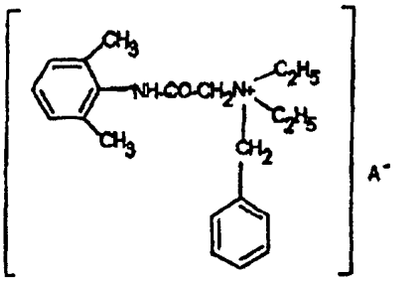
18. Verwendung eines Dotiermittels wie in Anspruch 10 definiert, wobei die Kohlenwasserstoffflüssigkeit ein Weißöl ist.

19. Verwendung eines Dotiermittels wie in Anspruch 18 definiert, wobei die Kohlenwasserstoffflüssigkeit eine entaromatisierte Mischung aus n-Paraffinen ist.

20. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 19, wobei das Vergällungsmittel ausreichend stabilisiert ist, um eine Konzentration von wenigstens 10 ppm des Mittels in der aufbereiteten Flüssigkeit aufrechtzuerhalten.

21. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 19, wobei das Vergällungsmittel ausreichend stabilisiert ist, um eine Konzentration von wenigstens 40 ppm des Mittels in der aufbereiteten Flüssigkeit aufrechtzuerhalten.

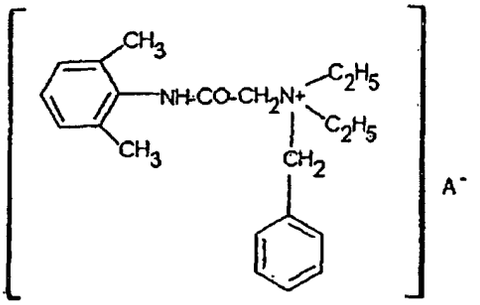
22. Unpolare aliphatische Kohlenwasserstoffflüssigkeit nach Anspruch 1 umfassend eine Verbindung der Formel:



wobei A- ein Anion ist, als Vergällungsmittel und 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol-monoisobutanoat als Stabilisator, der mit einem Anteil in einem Bereich von 0,1 bis 25 Gew.-% vorhanden ist das Erhalten einer vergällend wirksamen Menge des Vergällungsmittels in der Flüssigkeit ermöglicht.

Revendications

1. Liquide à base d'hydrocarbures aliphatiques apolaire contenant, comme agent d'aversion, une quantité efficace du point de vue aversif d'un composé de la formule :



dans laquelle A est un anion, et un solvant miscible audit liquide, comme stabilisant pour favoriser la présence effective de l'agent d'aversion dans le liquide précité, ledit stabilisant étant choisi parmi les alcanols aliphatiques et alicycliques en C_6-C_{20}, notamment les diols et les monoéthers de diols, lesdits alcanols étant éventuellement substitués par des groupes ester, éther, cétoniques, alicycliques et/ou aromatiques, mais conservant au moins un groupe hydroxyle disponible, c'est-à-dire non substitué, la quantité dudit stabilisant étant suffisante pour maintenir une quantité efficace du point de vue aversif de l'agent aversif dans le liquide précité.

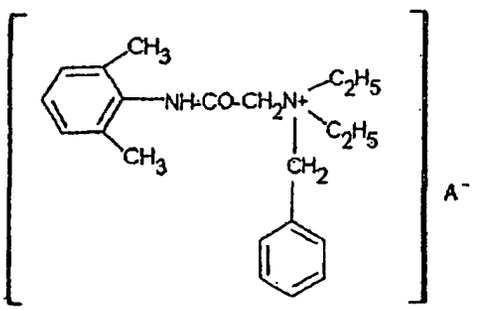
2. Liquide apolaire suivant la revendication 1, dans lequel le stabilisant précité est choisi parmi le 1-octanol et le 1-hexadécanol.

3. Liquide apolaire suivant la revendication 1, dans lequel le stabilisant précité est de l'éthyl-DL-2-hydroxyhexanoate.

4. Liquide apolaire suivant la revendication 1, dans lequel le stabilisant précité est du monoisobutanoate de 2,2,4-triméthylpentane-1,3-diol.

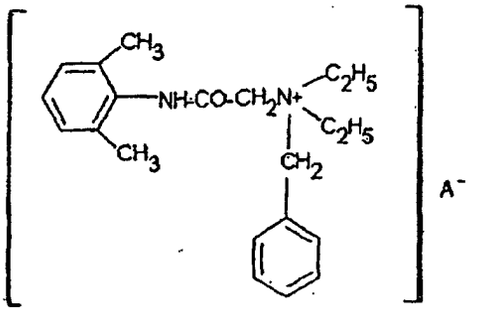
5. Liquide apolaire suivant la revendication 1, dans lequel le stabilisant précité est un mélange de 1-octanol et d'acétate d'éthyle (1/1 en poids/poids).

6. Procédé pour rendre un liquide à base d'hydrocarbures aliphatiques apolaire d'un goût désagréable comprenant la sélection d'un agent aversif de la formule :



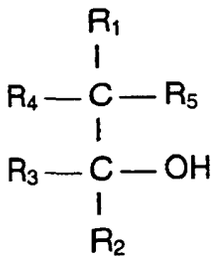
dans laquelle A^- est un anion, et la présence d'un stabilisant liquide choisi parmi les alcanols aliphatiques et alicycliques en C_6-C_{20}, notamment les diols et monoéthers de diols, lesdits alcanols étant éventuellement substitués par des groupes ester, éther, cétoniques, alicycliques et/ou aromatiques, mais conservant au moins un groupe hydroxyle disponible, c'est-à-dire non substitué, comme stabilisant de solubilisation pour ledit agent aversif, l'amenée d'une quantité prédéterminée dudit agent audit stabilisant pour former ainsi un milieu dopant, et l'addition d'une quantité efficace de ce milieu dopant à un liquide à base d'hydrocarbures aliphatiques apolaires, de telle sorte que ledit liquide soit rendu d'un goût désagréable et qu'une quantité efficace du point de vue aversif dudit agent aversif soit maintenue dans le liquide précité.

7. Procédé pour rendre un liquide à base d'hydrocarbures aliphatiques apolaire d'un goût désagréable suivant la revendication 6, comprenant la sélection d'un agent aversif de la formule :

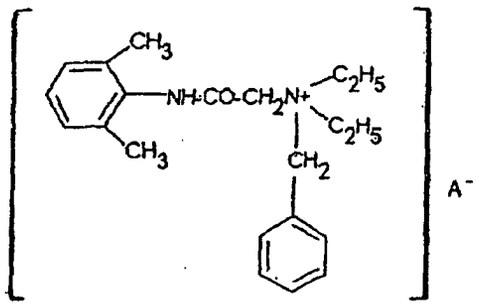


dans laquelle A^- est un anion, et la présence d'au moins un stabilisant de solubilisation pour ledit agent, choisi parmi le 1-octanol, le 1-hexadécanol, l'éthyl-DL-2-hydroxyhexanoate, le monoisobutanoate de 2,2,4-triméthylpentane-1,3-diol et un mélange (1/1 en poids/poids) de 1-octanol et d'acétate d'éthyle, l'amenée d'une quantité prédéterminée dudit agent audit stabilisant choisi pour former ainsi un milieu dopant, et l'addition d'une quantité efficace de ce milieu dopant à un liquide à base d'hydrocarbures aliphatiques apolaire, de telle sorte que ledit liquide soit rendu d'un goût désagréable et qu'une quantité efficace du point de vue aversif dudit agent aversif soit maintenue dans le liquide précité.

8. Milieu dopant utilisable dans un procédé de traitement rendant un liquide hydrocarboné aliphatique apolaire d'un goût désagréable, ledit milieu se composant essentiellement d'au moins un stabilisant répondant à la formule générique :

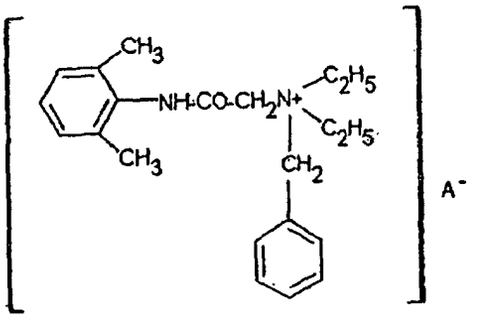


dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4 et R_5 sont choisis indépendamment dans le groupe comprenant l'hydrogène et les hydrocarbures aliphatiques à chaîne droite ou ramifiée, substitués ou non substitués, dans lequel chaque hydrocarbure comprend éventuellement un ou plusieurs substituants choisis dans le groupe comprenant les alcanols, les esters, les éthers, les cétones, les composantes alicycliques et les composantes aromatiques, dans laquelle le nombre d'atomes de carbone constitués par R_1, R_2 et R_3 combinés n'est pas inférieur à quatre et n'excède pas dix-huit, et d'un agent aversif de la formule :



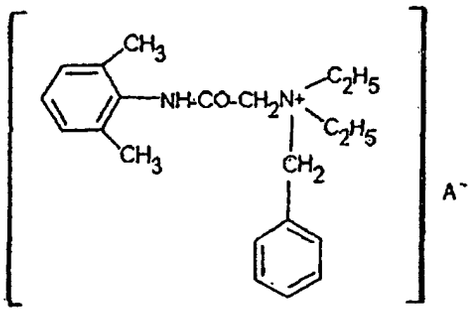
dans laquelle A^- est un anion, en une quantité efficace pour être utilisé dans un procédé de traitement rendant un liquide hydrocarboné aliphatique apolaire d'un goût désagréable.

9. Milieu dopant suivant la revendication 8 utilisable dans un procédé de traitement rendant un liquide hydrocarboné aliphatique apolaire d'un goût désagréable et se composant essentiellement d'un stabilisant choisi parmi le monoisobutanoate de 2,2,4-triméthylpentane-1,3-diol, l'éthyl-DL-2-hydroxyhexanoate, le 1-octanol, le 1-hexadécanol et un mélange de 1-octanol/acétate d'éthyle (1/1 en poids/poids), et d'un agent aversif de la formule :



dans laquelle A^- est un anion, en une quantité efficace pour rendre ledit liquide hydrocarboné aliphatique apolaire d'un goût désagréable, la présence du stabilisant précité permettant de maintenir une quantité efficace du point de vue aversif dudit agent aversif dans le liquide précité.

10. Utilisation d'un milieu dopant dans un procédé de traitement rendant un liquide hydrocarboné aliphatique apolaire d'un goût désagréable, ledit milieu dopant comprenant un agent aversif de la formule :



dans laquelle A^- est un anion, en une quantité efficace pour rendre ledit liquide hydrocarboné aliphatique apolaire d'un goût désagréable, et un solvant miscible audit liquide et comportant au moins un groupe hydroxyle disponible, c'est-à-dire non substitué, comme stabilisant de solvatation pour promouvoir la présence effective de l'agent d'aversion dans le liquide précité, ledit stabilisant étant choisi parmi les alcanols aliphatiques et alicycliques en C_6-C_{20}, notamment les diols et les monoéthers de diols, éventuellement substitués par des groupes ester, éther, cétoniques, alicycliques et/ou aromatiques, ladite quantité du stabilisant précité étant suffisante pour maintenir une quantité efficace du point de vue aversif dudit agent aversif dans le liquide hydrocarboné aliphatique apolaire précité.

11. Utilisation d'un milieu dopant suivant la revendication 10, dans laquelle le milieu dopant est un milieu dopant suivant la revendication 8, ou suivant la revendication 9, et dans laquelle le liquide hydrocarboné contient moins de 0,1% de substances aromatiques avant traitement.

12. Utilisation d'un milieu dopant suivant la revendication 10, dans laquelle le milieu dopant est un milieu dopant suivant la revendication 8, ou la revendication 9, et dans laquelle le liquide hydrocarboné est une huile blanche.

13. Utilisation d'un milieu dopant suivant la revendication 10, dans laquelle le milieu dopant est un milieu dopant suivant la revendication 8, ou la revendication 9, et dans laquelle le liquide hydrocarboné est un mélange désaromatisé de n-paraffines.

14. Utilisation d'un milieu dopant suivant la revendication 10, dans laquelle le stabilisant de solubilisation précité est du monoisobutanoate de 2,2,4-triméthylpentane-1,3-diol.

15. Utilisation d'un milieu dopant suivant la revendication 10, dans laquelle le stabilisant de solubilisation précité est de l'éthyl-DL-2-hydroxyhexanoate.

16. Utilisation d'un milieu dopant suivant la revendication 10, dans laquelle le stabilisant de solubilisation précité est un mélange de 1-octanol et d'acétate d'éthyle (1/1 en poids/poids).

17. Utilisation d'un milieu dopant suivant la revendication 10, dans laquelle le liquide hydrocarboné contient moins de 0,1% de substances aromatiques avant traitement.

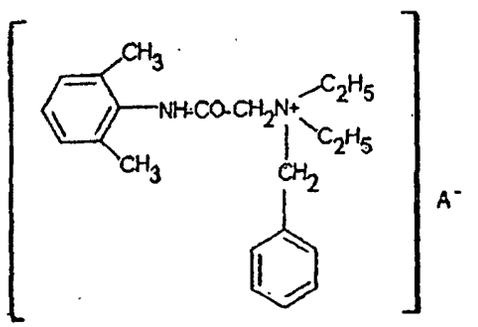
18. Utilisation d'un milieu dopant suivant la revendication 10, dans laquelle le liquide hydrocarboné est une huile blanche.

19. Utilisation d'un milieu dopant suivant la revendication 18, dans laquelle le liquide hydrocarboné est un mélange désaromatisé de n-paraffines.

20. Utilisation suivant l'une quelconque des revendications 10 à 19, dans laquelle l'agent aversif est suffisamment stabilisé pour maintenir un niveau d'au moins 10 ppm de celui-ci dans le liquide traité.

21. Utilisation suivant l'une quelconque des revendications 10 à 19, dans laquelle l'agent aversif est suffisamment stabilisé pour maintenir un niveau d'au moins 40 ppm de celui-ci dans le liquide traité.

22. Liquide à base d'hydrocarbures aliphatiques apolaire suivant la revendication 1, contenant un composé de la formule :



dans laquelle A^- est un anion, comme agent aversif, et du monoisobutanoate de 2,2,4-triméthylpentane-1,3-diol comme stabilisant présent à raison de 0,1 à 25% (poids/poids) et permettant de maintenir une quantité efficace du point de vue aversif de l'agent dans le liquide.