

(19)



(11)

EP 1 884 555 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.02.2008 Patentblatt 2008/06

(21) Anmeldenummer: **07113304.5**

(22) Anmeldetag: **27.07.2007**

(51) Int Cl.:
C10L 1/16 ^(2006.01) **C10L 1/182** ^(2006.01)
C10L 1/185 ^(2006.01) **C10L 1/188** ^(2006.01)
C10L 1/19 ^(2006.01) **C10L 1/22** ^(2006.01)
C10L 1/223 ^(2006.01) **C10L 1/228** ^(2006.01)
C10L 1/23 ^(2006.01) **C10L 1/232** ^(2006.01)
C10L 1/24 ^(2006.01) **C10L 10/00** ^(2006.01)
C10M 127/02 ^(2006.01) **C10M 127/04** ^(2006.01)
C10M 129/06 ^(2006.01) **C10M 129/16** ^(2006.01)
C10M 129/20 ^(2006.01) **C10M 129/24** ^(2006.01)
C10M 129/32 ^(2006.01) **C10M 129/70** ^(2006.01)
C10M 129/72 ^(2006.01) **C10M 129/76** ^(2006.01)
C10M 133/12 ^(2006.01) **C10M 133/24** ^(2006.01)
C10M 133/32 ^(2006.01) **C10M 133/40** ^(2006.01)
C10M 135/12 ^(2006.01) **C10M 135/36** ^(2006.01)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **01.08.2006 US 834561 P**

(71) Anmelder: **Symrise GmbH & Co. KG**
37603 Holzminden (DE)

(72) Erfinder:
• **Finke, Anja**
37603 Holzminden (DE)
• **Eilers, Jörg**
37603 Holzminden (DE)
• **Harzke, Falk**
37619 Bodenwerder (DE)

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

(54) Maskierung von Mineralölgeruch und Beduftung von Mineralölen

(57) Die Erfindung betrifft das Gebiet des Maskierens von Mineralölgeruch und das Beduften von Mineralölen. In diesem Zusammenhang betrifft die Erfindung eine Auswahl an besonders geeigneten Riechstoffen zum Maskieren eines Mineralölgeruchs und zum Beduf-

ten von Mineralölen. Ferner betrifft die Erfindung Additive sowie entsprechende bedufterte Mineralöle selbst, insbesondere Kraftstoffe und Heiz- oder Schmieröle.

EP 1 884 555 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft das Gebiet des Maskierens von Mineralölgeruch und das Beduften von Mineralölen. In diesem Zusammenhang betrifft die Erfindung eine Auswahl an besonders geeigneten Riechstoffen zum Maskieren eines Mineralölgeruchs und zum Beduften von Mineralölen. Ferner betrifft die Erfindung Additive sowie entsprechende beduftete Mineralöle selbst, insbesondere Kraftstoffe und Heiz- oder Schmieröle.

[0002] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Mineralöl eine allgemein aus Erdöl hergestellte Mineralölfraction und ist bei 25 °C und 1013 hPa vorzugsweise flüssig bis hochviskos. Mineralöle im Sinne der Erfindung sind insbesondere

- Kraftstoffe, insbesondere

Benzin und insbesondere Ottokraftstoff gemäß DIN EN 228),
Kerosin und insbesondere Flugbenzin gemäß ASTM D910 Sorte 100 LL oder Düsentreibstoff wie Jet A-1 oder Jet B, und
Diesel, insbesondere nach DIN EN 590, früher: DIN 51 601; sowie

- Öle, insbesondere

Heizöl, insbesondere leichtes und schweres und insbesondere gemäß DIN 51603,
Motorenöl, Getriebeöl, Hydrauliköl, Kettenöl, Schneidöl und Schmieröl.

[0003] Besonders bevorzugte Mineralöle sind die sogenannten Mitteldestillate, welche bei Normaldruck (1013 mbar) einen Siedebereich von 180 bis 360 °C aufweisen, insbesondere Heizöl EL nach DIN 51603 und Dieselmkraftstoff nach DIN EN 590, Heizöl nach DIN 51601 Teil 1.

Mineralölfraction	Siedebereich (bei 1013 mbar)	Verwendung
Flüssiggas	unter 30°C	Heizgas für Industrie und Haushalt
Petrolether	40 - 70°C	Putzbenzin, Lösungsmittel
Leichtbenzin	60 - 100°C	Gewinnung von Benzen, Herstellung von Gasen durch Cracken, Lösungsmittel
Mittelbenzin	70 - 150°C	Vergaserkraftstoff (Benzin) Lösungsmittel
Schwerbenzin	120 - 180°C	Treibstoff für Düsenflugzeuge, Lösungsmittel
Kerosin (Petroleum)	150 - 280°C	Flugturbinentreibstoff Lösungsmittel, leichtes Heizöl
Gasöl	200 - 360°C	Dieseltreibstoff, Heizöl
Rückstand	über 360°C	Durch Vakuumdestillation: Gewinnung von Motoröl, schwerem Heizöl Rest: Bitumen ("Teer")

[0004] Unter Mineralölgeruch wird der Geruch verstanden, der von höhersiedenden unparfümierten Mineralölfractionen wie Heizöl, Diesel, Benzin, Flugbenzin, Schmieröl für Motoren oder Ketten oder Schneidöl ausgeht. Dieser vom Menschen als unangenehm empfundene Geruch von Mineralölfractionen (Mineralölgeruch) wird im Folgenden auch als Schlechtgeruch oder Malodor bezeichnet.

[0005] Unter Maskieren (Maskierung) von Mineralölgeruch das vollständige oder teilweise Überdecken des Mineralöl-Malodors, insbesondere von Kraftstoffen, Heiz- oder Schmierölen, durch einen Riechstoff oder durch eine Riechstoffmischung verstanden, so dass der sensorische Malodoreindruck verringert oder überdeckt wird. Das Maskieren, Verringern oder Überdecken des Mineralöl-Malodors hat sich als besonders schwierig herausgestellt, wenn das Mineralöl ein Heizöl, insbesondere ein Heizöl EL nach DIN 51603, ein Heizöl nach DIN 51601 Teil 1 und ein Dieselmkraftstoff nach DIN EN 590 ist, also einen Anteil von zumindest 90 Gew.-% und insbesondere von 95 - 99,9 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mineralöl an einem Heizöl EL nach DIN 51603, einem Heizöl nach DIN 51601 Teil 1 und/oder einem Dieselmkraftstoff nach DIN EN 590 aufweist.

[0006] Unter Beduftung oder Parfümierung wird das Verleihen eines Geruchseindrucks verstanden, hier von Mineralölen, d.h. ein über die vollständige oder teilweise Überdeckung des Geruchs von Mineralölfractionen zusätzlicher geruchlicher Effekt; die Beduftung geht also über die bloße Maskierung hinaus.

[0007] Ein Riechstoff ist dabei im weiteren Sinne jede Substanz, die einen geruchlichen Eindruck hervorruft oder die

geruchliche Wahrnehmung einer anderen Substanz verändert. Im engeren Sinne ist im Rahmen dieser Erfindung ein Riechstoff eine Substanz, die einen geruchlichen Eindruck (beim Menschen) hervorruft.

[0008] Eine Riechstoffmischung im Sinne der Erfindung ist eine Mischung enthaltend zwei oder mehr Riechstoffe im engeren oder weiteren Sinne.

[0009] Additive sind Zusatzmittel, Wirkstoffe oder Wirkstoffgemische, die in Kraft-, Brenn- und Schmierstoffen erwünschte Eigenschaften verstärken, unerwünschte Eigenschaften unterdrücken oder neue Wirkungen ausüben. So können beispielsweise bei Kraftstoffen das Motoreinlasssystem saubergehalten und Ablagerungen im Motor verhindert oder in Schmierölen die Alterungsbeständigkeit verlängert werden. Senkung der Schadstoffemissionen im Abgas und Verhinderung der Korrosion von Metallteilen im Kraftstoffsystem sind weitere erwünschte Wirkungen von Additiven.

[0010] Erfindungsgemäß bevorzugte Mineralöle enthalten im Wesentlichen keine Substanzen mit einem Siedepunkt von kleiner als 120°C bei 1013 mbar. Bevorzugt sind Mineralöle, bei denen mindestens 90 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, der darin enthaltenen Verbindungen einen Siedepunkt im Bereich von 180 - 380 °C bei 1013 mbar aufweisen. Besonders bevorzugte Mineralöle sind Heizöl und Diesel, insbesondere wie oben angegeben.

[0011] Erfindungsgemäß bevorzugte Mineralöle weisen einen Wassergehalt von höchstens 1 Gew.-%, bevorzugt von höchstens 0,5 Gew.-%, auf.

[0012] Der Schwefelgehalt in erfindungsgemäßen Mineralöle beträgt vorzugsweise höchstens 500 mg/kg, bevorzugt höchstens 200 mg/kg.

[0013] Der Anteil von Mineralölfractionen gemäß obiger Tabelle, insbesondere von Schwerbenzin, Kerosin und Gasöl, an einem erfindungsgemäßen Mineralöl beträgt zumindest 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 95 bis 99,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mineralöl.

[0014] Die Odorierung gasförmiger Brennstoffe, wie beispielsweise Methan, oder unter geringen Drücken bei 20°C in den flüssigen Zustand überführer Brennstoffe, wie beispielsweise Flüssiggas (LPG, liquefied petroleum gas), durch Zusatz geruchsintensiver, als Warn- oder Alarmstoffe wirkende Substanzen (Odoriermittel), ist bekannt und in vielen Staaten gesetzlich vorgeschrieben. Auf Grund seines hohen Reinheitsgrades sind heute diese Brennstoffe an sich nahezu geruchlos. Wenn Leckagen nicht rechtzeitig bemerkt werden, bauen sich schnell explosionsfähige Gas/Luft-Gemische mit hohem Gefahrenpotenzial auf. Aus Sicherheitsgründen werden diese Brennstoffe deswegen durch Zusatz von geruchsintensiven Stoffen odoriert. Die Odoriermittel sind auch noch in großer Verdünnung wahrnehmbar und rufen auf Grund ihres aussergewöhnlich unangenehmen Geruchs wunschgemäß eine Alarmassoziation beim Menschen hervor. Ein Odoriermittel muss nicht nur unangenehm und unverwechselbar riechen, sondern vor allem eindeutig einen Warngeruch darstellen.

[0015] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen hingegen die Riechstoffe oder Riechstoffmischungen den Mineralölfractionen einen angenehmen Geruch vermitteln bzw. zumindest den Malodor der Mineralölfractionen maskieren, ein Warngeruch soll nicht vermittelt werden. Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung relevanten Mineralölfractionen unterscheiden sich grundlegend von den im Wesentlichen geruchlosen Brennstoffen wie Methan oder LPG durch ihren charakteristischen Eigengeruch. Ferner unterscheiden sich die im Rahmen der vorliegenden Erfindung relevanten Mineralölfractionen durch ihren Siedepunktsbereich bzw. ihren Aggregatzustand von den oben genannten Brennstoffen, so dass die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen den hier betrachteten Mineralölfractionen und den darin eingearbeiteten Riechstoffen bzw. Riechstoffmischungen und deren Freisetzung aus der jeweiligen Mineralölfraction bzw. deren Maskierungseigenschaften hinsichtlich des Geruchs der Mineralölfraction andere sind als bei den oben genannten Brennstoffen.

[0016] In JP-A 55-104393 ist beschrieben, dass Odoriermittel (d.h. Substanzen, die dem Brenngas einen Warngeruch und keinen angenehmen Geruch verleihen sollen) enthaltend ein Alkin und mindestens 2 Verbindungen gewählt aus einer Gruppe bestehend aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Allylmethacrylat, Ethylpropionat, Methyl-n-butytrat, Methyl-iso-butytrat und Prenylacrylat, sowie gegebenenfalls tert.-Butylmercaptan, zur Odorierung von Brenngasen geeignet sind. Die Menge an Odoriermittel liegt gewichtsbezogen bei 50 ppm (mg / kg Gas), bevorzugt bei größer oder gleich 100 ppm. Die besten Ergebnisse bei LPG wurden mit Mischungen umfassend tert.-Butylmercaptan erhalten.

[0017] JP 59-185813 befasst sich mit der geruchlichen Überdeckung von Abgasen eines Zweitaktmotors. Die dort dargestellte Lösung sieht vor, dass das mit einem aromatischem Parfüm versehene Schmieröl über eine Pumpe in die brennbare Kraftstoff-Luft - Mischung eingespeist und das resultierende Gemisch in den Zylinder eingebracht wird, wobei das mit einem aromatischem Parfüm versehene Schmieröl nur teilweise verbrennt. Durch die sich im Abgas befindliche Restmenge an Parfüm soll dann der Abgasgeruch überdeckt werden. Übliche Parfüme für den Einsatz in kosmetischen Produkten etc. werden als geeignet angesehen, die Menge an eingesetztem Parfüm beträgt etwa 1 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Schmieröls.

[0018] CN 1 049 176 beschreibt die Beduftung von Kraft- und Brennstoffen wie LPG (Liquefied Petroleum Gas), Benzin und Diesel mittels Zusatz von Essenzen wie Orangenöl oder Jasminöl, so dass süß duftende Kraft- und Brennstoffe erhalten werden. Der Anteil an Essenzen liegt im Bereich von 0,5 - 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Kraft- und Brennstoffe.

[0019] In JP 53-081634 wird eine Mischung aus riechenden Stoffen beschrieben, die dazu führt, dass petroleumartige

Lösemittel stark unangenehm riechen. Damit soll Missbrauch derselben verhindert werden. Diese Zusätze an unangenehm riechenden Stoffen bewirken bezogen auf Geruch das Gegenteil dessen, was im Rahmen dieser Erfindung bewirkt werden soll.

[0020] EP 0 134 014 beschreibt Mineralöl-Kompositionen enthaltend 2 - 70 % Terpene, wie Pinene, Cineol, Limonen, Dipenten, Terpeneole, Menthol. Bedingt durch den hohen Anteil an Riechstoffen, soll den bei der Verbrennung dieser Mineralöl-Kompositionen gebildeten Abgase ein angenehmerer Geruch verliehen werden.

[0021] DE 1 037 668 beschreibt Leuchtpetroleum enthaltend Steppengrasöl.

[0022] EP 1 591 514 beschreibt Kohlenwasserstoff-Kompositionen enthaltend Tricyclododecane oder - dodecene, wie z.B. Cycloverdolacetat.

[0023] US 4,451,266 beschreibt ein Additiv für Kohlenwasserstoffgemische wie Benzin oder Diesel, welches neben einem Alkohol mit höchstens vier C-Atomen, einem aromatischen Kohlenwasserstoff, einem halogenierten Alken, einer Hydroxysäure und einer Kohlenwasserstofffraktion eines bestimmten Siedebereichs auch 5 bis 15 Gew. % eines aliphatischen Esters umfasst, welcher höchstens 6 C-Atome aufweist. Explizit genannte Ester sind dort: Methylacetat, Ethylacetat, Propylacetat, tert.-Butylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Methyl-n-butytrat, Isopropylacetat, Methylisobutytrat und deren Mischungen, wobei Acetate, insbesondere Propylacetat, bevorzugt sind.

[0024] Extender für Kohlenwasserstoffbrennstoffe, welche schwerer sind als Benzin (beispielsweise Mitteldestillate), werden in US 4,353,710 beschrieben. Solche Extender sind dort durch die Anwesenheit einer Methoxy- oder Ethoxygruppe gekennzeichnet, speziell aus der Klasse der Ether oder Ester. Representative Beispiele solcher Extender sind dort Methylacetat, Methylpropionat, Methylbutytrat, Ethylacetat, Ethylpropionat und Ethylbutytrat. Typischerweise beträgt dort der Anteil an genannten Extendern 1 - 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 25 Gew.-%, insbesondere um 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Mitteldestillats.

[0025] WO 91/18961 beschreibt Ester mit bis zu 25 C-Atomen, am meisten bevorzugt mit 6 bis 12 C-Atomen, als Reodorantien. Vorzugsweise umfasst die Säure dort 1 bis 4 C-Atome, insbesondere bevorzugt sind dort C₄-C₁₀-Ester der Essigsäure, z.B. n-Heptylacetat oder eine 1:1 - Mischung von n-Hexylacetat und n-Octylacetat. Ferner ist dort allgemein ausgeführt, dass Reodorantien neben diesen Estern auch Aldehyde, Ketone, Alkohole etc. enthalten können.

[0026] Die Verwendung von Amylacetat zur Reodorierung von Kohlenwasserstoffen, speziell von Erdöl, ist aus GB 10 772 bekannt. Empfohlen wird dort eine Dosierung von 10 g Amylacetat auf 1 L Erdöl.

[0027] Aerosolkompositionen, welche vorzugsweise 20 - 60 Gew.-% eines niedrigmolekularen Ketons wie Aceton und 20 - 60 Gew.-% Petrolether mit einem Siedebereich von 30 - 40°C enthalten, sind in GB 1 385 199 beschrieben. Die dort beschriebenen Aerosolkompositionen umfassen vorzugsweise, zwecks Leckdetektion, ein Parfüm, welches Hexansäureallylester, Hexansäureethylester, Amylacetat oder Furfurylmercaptan enthält.

[0028] In eigenen Versuchen wurde gefunden, dass viele Alkancarbonsäurealkylester wie beispielsweise Amylacetat (Essigsäure-n-pentylester), Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester oder Essigsäure-n-heptylester keine zufriedenstellende maskierende Wirkung bezüglich des Mineralölgeruchs aufweisen (siehe auch die in Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse nicht erfindungsgemäß einzusetzender Riechstoffe). Auch Verbindungen wie Hexansäureallylester, Benzylacetat und Ethylvanillin zeigten keine ausreichende maskierende Wirkung.

[0029] Bisherige Riechstoffmischungen, die auf die geruchliche Aufwertung von Mineralölfractionen abzielen, weisen meist eine unzufriedenstellende Geruchsüberdeckung des Mineralöl- und/oder Heizölgeruchs auf. Des weiteren rufen nicht wenige dieser Riechstoffmischungen nach Einarbeitung in Mineralölfractionen, insbesondere in Gegenwart von Additiven, unter Einwirkung von (Sonnen-) Licht starke Verfärbungen hervor, neigen zur Separation (Entmischung) und/oder Trübung.

[0030] Bisherige Parfümierungen, Riechstoffmischungen und Additive, die auf die Aufwertung von Mineralölfractionen abzielen, weisen meist eine unzufriedenstellende Geruchsüberdeckung des Mineralölgeruchs (Malodors) auf. Des weiteren zeigen einige dieser Mischungen unter Lichteinwirkung starke Verfärbungen der Additive.

[0031] Angesichts des vorstehend referierten Standes der Technik war es die primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung, alternative oder verbesserte Riechstoffmischungen zum Maskieren von Mineralölgeruch und/oder Beduften von Mineralölfractionen, insbesondere von Mitteldestillaten wie Diesel oder Heizöl, anzugeben. Die Riechstoffe sollten dabei möglichst viele und vorzugsweise alle aus einer Reihe von Anforderungen erfüllen, insbesondere:

- leichte Zugänglichkeit
- Einsetzbarkeit auch in konzentrierter Form, gegebenenfalls als Bestandteil eines Additivs
- weitgehende oder vollständige Farblosigkeit, auch in dem bzw. der Mineralölfractionen und gegenüber gegebenenfalls zugesetzten Additiven
- gute Löslichkeit in Mineralölfractionen
- hohe Stabilität in dem bzw. der geruchlich zu maskierenden und/oder zu beduftenden Mineralölfraction, insbesondere soll keine Verfärbung und/oder Separation und/oder Trübung auftreten
- inertes Verhalten gegenüber dem bzw. den Mineralölfractionen und gegenüber gegebenenfalls zugesetzten Additiven.

EP 1 884 555 A2

[0032] Gemäß einem ersten Aspekt wird die gestellte Aufgabe gelöst durch ein Mineralöl, dadurch gekennzeichnet, dass das Mineralöl einen Anteil von 0,5 ppm bis 1,2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mineralöl, an einem oder mehreren Riechstoffe aufweist, die ausgewählt sind aus der Gruppe (A) bestehend aus

5	Nummer	Name
	1	1,2,3,4,4a,9,10,10a-Octahydro-phenanthren-1-carbonsäure methylester; 7-Isopropyl-1,4a-dimethyl-
	2	1,3,5-Trioxan; 2,4,6-Trimethyl-
10	3	1,3-Benzodioxolan-5-propanal; alpha-Methyl-
	4	1,3-Dioxan; 2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-
	5	1,3-Dioxolan-2-essigsäureethylester; 2,4-Dimethyl-
	6	1,3-Dioxolan-2-essigsäureethylester; 2-Methyl-
15	7	1,3-Oxathian; 2-Methyl-4-propyl- (Z)
	154	1,6-Octadien-3-ol; 3,7-Dimethyl-
	8	10-Undecenal
20	9	1-Butanolacetat; 3-Methyl-
	10	1-Decanol
	11	1H-4,7-Methanoinden-5-olpropionat; 3a,4,5,6,7,7a-Hexahydro-
	12	1-Hexanol; 3,5,5-Trimethyl-
25	13	1-Nonin; 1,1-Dimethoxy-
	14	1-Octanol
	15	1-Octen-3-olacetat
30	16	2(3H)-Furanon; 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-
	152	2(3H)-Furanon; 5-Butyl-tetrahydro-
	17	2(3H)-Furanon; 5-Heptyl-dihydro-
	18	2(3H)-Furanon; 5-Hexyl-dihydro-
35	19	2(3H)-Furanon; Dihydro-5-pentyl-
	20	2,2-Dimethylpropanal; 3-(4-Ethylphenyl)-
	21	2,4-Decadienal (2E,4E)
40	22	2,6-Nonadienal (2E,6Z)
	23	2,6-Octadien-1-ol; 3,7-Dimethyl- (2E)
	24	2,6-Octadien-1-olacetat; 3,7-Dimethyl- (2E)
	25	2,6-Octadien-1-olacetat; 3,7-Dimethyl- (2Z)
45	26	2,6-Octadien-1-olformiat; 3,7-Dimethyl- (2E)
	27	2,6-Octadienal; 3,7-Dimethyl- (2E)
	150	2,6-Octadiennitril; 3,7-Dimethyl- (2E)
50	149	2,6-Octadiennitril; 3,7-Dimethyl- (2Z)
	28	2-Butanon; 4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-
	29	2-Buten-1-olacetat; 3-Methyl-
55	30	2-Buten-1-on; 1-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)- (E)
	31	2-Buten-1-on; 1-(2,6,6-Trimethyl-3-cyclohexen-1-yl)- (E)
	32	2-Cyclopenten-1-on; 3-Methyl-2-(2-pentenyl)- (Z)

EP 1 884 555 A2

(fortgesetzt)

	Nummer	Name
5	33	2-Decenal (2E)
	148	2H-1,5-Benzodioxepin-3(4H)-on; 7-Methyl-
	34	2H-1-Benzopyran-2-on
	35	2-Heptanol; 2,6-Dimethyl-
10	36	2-Hexenal (2E)
	37	2H-Pyran; 2-Butyl-3,6-dihydro-4,6-dimethyl-
	38	2-Naphthalinol; 1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-2,6,6-trimethyl-
15	39	2-Nonennitril (2E)
	40	2-Octanol; 2,6-Dimethyl-
	61	2-Octanol; 2,6-Dimethyl-
	41	2-Octanon
20	42	2-Pentensäure; 2-Methyl-
	43	2-Phenylethanol
	44	2-Propen-1-ol; 3-Phenyl- (E)
25	45	2-Propenal; 2-Methyl-3-phenyl- (E)
	46	2-Propenal; 3-Phenyl- (E)
	156	2-Propensäureethylester; 3-Phenyl- (E)
	47	2-Propensäurephenylmethylester; 3-Phenyl-
30	48	2-Tridecenal (2E)
	49	2-Tridecennitril (2Z)
	50	3,6-Nonadiennitril; 3,7-Dimethyl-
35	51	3-Buten-2-on; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)- (2E)
	52	3-Buten-2-on; 3-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-
	53	3-Buten-2-on; 4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-
	54	3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 2,4,6-Trimethyl-
40	55	3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 2,4-Dimethyl- (Z)
	56	3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 3-(4-Methyl-3-pentenyl)-
	57	3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-
45	58	3-Cyclohexen-1-methanolacetat; alpha,alpha, 4-Trimethyl-
	59	3-Hexen-1-ol (3E)
	60	3-Hexen-1-ol (3Z)
	62	3-Octanol; 3,7-Dimethyl-
50	63	4,7-Methano-1H-inden-2,5-dimethanol; Octahydro-
	64	4-Decenal (4Z)
	65	4H-4a,9-Methanoazuleno[5,6-d]-1,3-dioxol; Octahydro-2,2,5,8,8,9a-hexamethyl-
55	66	5,9-Undecadienal; 2,6,10-Trimethyl-
	151	5-Heptenal; 2,6-Dimethyl-
	67	6-Octen-1-ol; 3,7-Dimethyl-

EP 1 884 555 A2

(fortgesetzt)

	Nummer	Name
5	68	6-Octen-3-on; 2,4,4,7-Tetramethyl-
	69	6-Octenal; 3,7-Dimethyl-
	70	6-Octennitril; 3,7-Dimethyl-
	71	7-Octen-2-ol; 2,6-Dimethyl-
10	72	9-Undecenal (9E)
	73	9-Undecenal (9Z)
	74	9-Undecenal; 2,6,10-Trimethyl-
15	75	Acetaldehyd; [(3,7-Dimethyl-6-octenyl)oxy]-
	76	Benzaldehyd; 4-(1-Methylethyl)-
	77	Benzaldehyd; 4-Methyl-
	78	Benzoessäure-2-methylpropylester; 2-Hydroxy-
20	79	Benzoessäure-3-methylbutylester
	80	Benzoessäureethylester
	81	Benzoessäuremethylester; 2-(Methylamino)-
25	82	Benzoessäure-n-pentylester, 2-Hydroxy
	83	Benzoessäure-n-propylester
	84	Benzol; (2,2-Dimethoxyethyl)-
	85	Benzol; 1-(1,1-Dimethylethyl)-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitro-
30	86	Benzol; 1,1'-Methylenbis-
	87	Benzol; 1,4-Dimethoxy-
	88	Bicyclo[2,2,1]heptan; 2,2-Dimethyl-3-methylen-
35	89	Bicyclo[2,2,1]heptan-2-ol; 1,3,3-Trimethyl-
	90	Bicyclo[2,2,1]heptan-2-ol; 1,7,7-Trimethyl-
	91	Bicyclo[3,1,1]hept-2-en; 2,6,6-Trimethyl-
	92	Buttersäure-2-phenylethylester; 3-Methyl-
40	93	Buttersäure-3-methylbutylester; 3-Methyl-
	95	Buttersäurecyclohexylester
	96	Buttersäureethylester
45	97	Buttersäureethylester; 2-Methyl-
	153	Buttersäureethylester; 3-Methyl-
	98	Buttersäureethylester; 3-Oxo-
	94	Buttersäure-n-butylester
50	99	Chinolin; 6-(1-Methylpropyl)-
	100	Cyclohexanethanolacetat
	101	Cyclohexanol; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-
55	102	Cyclohexanol; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-
	103	Cyclohexanolacetat
	104	Cyclohexanolacetat; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-

EP 1 884 555 A2

(fortgesetzt)

	Nummer	Name
5	105	Cyclohexanon; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)- (iso)
	106	Cyclohexanon; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)- (L)
	107	Cyclohexanpropionsäure-2-propenylester
	108	Cyclohexen; 1-Methyl-4-(1-methylethyliden)-
10	109	Cyclopentanessigsäuremethylester; 3-Oxo-2-pentyl- (E)
	110	Decanal
	111	Decanal; 2-Methyl-
15	112	Dodecanal
	113	Essigsäure-2-phenylethylester
	114	Essigsäure-2-propenylester; (Cyclohexyloxy)-
	115	Essigsäure-2-propenylester; 2-(3-Methylbutoxy)-
20	116	Essigsäure-2-propenylester; Phenoxy-
	117	Ethanon; 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-2,3,8,8-tetramethyl-2-naphthalinyl)-
	118	Ethanon; 1-(2,3,4,7,8,8a-Hexahydro-3,6,8,8-tetramethyl-1H-3a,7-methano azulen-5-yl)-
25	119	Ethanon; 1-(2-Naphthalinyl)-
	120	Ethanon; 1-(2-Pyrazinyl)-
	121	Ethanon; 1-(4-Methylphenyl)-
	122	Ethanthiosäure-S-[1-[2-(acetyloxy)ethyl]butyl]-ester
30	123	Heptanal
	124	Heptansäureethylester
	125	Hexanal
35	126	Hexanal; 3,5,5-Trimethyl-
	127	Indeno[1,2-d]-1,3-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-
	128	Indeno[1,2-d]-1,3-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethyl-
	129	Methanon; Diphenyl-
40	130	Nonanal
	131	Octanal
	132	Octansäureethylester
45	155	Pentansäureethylester; 2-Methyl-
	133	Phenol; 2-Methoxy-4-(2-propenyl)-
	134	Phenylacetaldehyd
	135	Phenylacetaldehyd; alpha-Methyl-
50	136	Phenylacetonitril; alpha-Cyclohexyliden-
	137	Phenyllessigsäure-2-methylpropylester
	138	Phenylmethanolacetat; alpha-Methyl-
55	139	Propandisäurediethylester
	140	Propionsäure-2-phenoxyethylester; 2-Methyl-
	141	Propionsäurehexylester; 2-Methyl-

(fortgesetzt)

Nummer	Name
142	Pyrazin; 2-Ethoxy-1-(1-methylethyl)-
143	Pyridin; 2-(3-Phenylpropyl)-
144	Pyridin; 4-(4,8-Dimethyl-3,7-nonadienyl)-
145	Thiobuttersäure-1-methylpropylester; 3-Methyl-
146	Undecanal
147	Undecanal; 2-Methyl-

[0033] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Riechstoffe oder Riechstoffmischungen der Gruppe (A) werden vorzugsweise in einem Additiv formuliert und einer Mineralölfraction oder Mischung mehrerer Mineralölfractionen zum Bilden eines erfindungsgemäßen Mineralöls zugesetzt. Die Riechstoffe der Gruppe (A) wirken maskierend gegen unangenehmen Mineralölgeruch und sorgen damit für eine höhere Akzeptanz und edlere Qualität von diese Riechstoffe enthaltenden Mineralölen. Die Riechstoffe der Gruppe (A) wirken maskierend gegen unangenehmen Mineralölgeruch, insbesondere gegen den Malodor von Diesel und Heizöl. Sie sind leicht zugänglich, auch in konzentrierter Form einsetzbar, weitgehend oder vollständig farblos, in Mineralölen und weiteren Mineralöl-Additivbestandteilen gut löslich, sehr stabil in den bzw. der geruchlich zu maskierenden und/oder zu beduftenden Mineralölen, insbesondere tritt keine Verfärbung und/oder Separation und/oder Trübung auf, und verursachen auch im übrigen keine auffälligen störenden Reaktionen mit Mineralölen oder weiteren üblichen Mineralöl-Additivbestandteilen.

[0034] Handelsübliche Kraftstoffe oder Öle, wie beispielsweise Dieseldkraftstoffe oder Heizöle, welche erfindungsgemäße ein oder mehrere Riechstoffe der Gruppe (A) umfassen, enthalten regelmäßig herkömmliche Additive. Ein erfindungsgemäßes Mineralöl umfasst deshalb vorzugsweise in einer Gesamtkonzentration von 0,001 bis 2 vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Mineralöls, einen oder mehrere weitere Additivbestandteile ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

- Fließverbesserer (Flow-Improver, Anti-Settling, z.B. beim Dieseldkraftstoff Wachs Anti Settling Additives, WASA, beispielsweise Polyolefine, chlorierte Polyethylene, Ethylen/Propylen-Mischpolymerisate, niedermolekulare Copolymere wie Ethylen-VinylacetatCopolymere),
- Filtrierbarkeitsverbesserer (z.B. höhermolekulare chlorierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Kondensate von Naphthalin und chlorierten Paraffinen, Copolymerisate auf Basis von Ethylen mit jeweils Acryl- und Methacrylsäureestern, Maleinsäurediestern, Alkoholen oder Vinylacetat),
- Metalldeaktivatoren (zumeist Chelatbildner, z.B. 1,3-Bis-(2-hydroxybenzylidenamino)propan = N,N'-Disalicyliden-1,2-diaminopropan),
- Antioxidantien (Oxidationsinhibitoren, z.B. Phenolderivate wie p-Aminophenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT), Phenylendiamin, Naphthalinderivate wie Naphthylamin, 1,3-Bis-(2-hydroxybenzylidenamino)propan),
- Korrosionsinhibitoren (z.B. Naphthensäure-Na-Salz, Mischungen von (2-Ethylhexyl)-(3-methylbutyl)phosphat und C₁₄-C₁₆-Aminen, 2-(2-(2-Ethylhexyl)-phenoxy)-1,1,2,2-tetraethoxyethanol, Ethylendiamin-dinonylnaphthalinsulfonat, Mischungen von polymerisierter Linolsäure, polymerisierter Methyllinolsäure und organischen Phosphorverbindungen, Hydrazin, Ölsäureamide),
- Schaumverhinderer (Anti-Foam),
- Zündbeschleuniger (Cetanzahl-Verbesserer, z.B. Amylnitrat, Cyclohexylnitrat, 2-Ethylhexylnitrat, Nitrobenzol),
- Detergentien (z.B. Benzolsulfonsäure-Na-Salz, Alkyl substituierte Succinimide wie beispielsweise Polyisobutenyl-Bernsteinsäurederivate, Alkyl substituierte Carbamide, Polyisobutenamine / -polyamine, Amine),
- partikelreduzierende Stoffe,
- Stabilisatoren (insbesondere für Diesel und Heizöl) (beispielsweise langkettige oder cyclische Amine wie N,N-

Dimethylcyclohexylamin),

- Antiklopfmittel (z.B. tert.-Butylalkohol, Isobutylalkohol, MTBE, ETBE, TAME, N-Methylanilin, Methanol),
- 5 - Zusätze gegen Vergaservereisung (Vereisungsinhibitor, z.B. Ethanol, Isopropanol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dipropylenglykol, Diethylenglykolmonomethylether, organische Phosphorverbindungen, Glycerinester von Fettsäuren, Formamide, Imidazoline),
- 10 - Rückstandsumwandler (Antipreignitionsstoffe, z.B. 1,2-Dibromethan, Kresyldiphenylphosphat, Trikresylphosphat, Trikresylphosphit, Trimethylphosphat, Trichlorethylphosphat, Borsäureester),
- Anti-Smoke (Abbrennhilfen, Mittel zur Verminderung der Rauchentwicklung, z.B. Bariumnaphthalinsulfonat, Bariumcarbonat, Bleinaphthenat, Tetraethylblei, Calciumsulfonat, Mangannaphthenat, Nickelcarbonyl, Methylcyclopentadienyl-Mangan-tricarbonyl, Ferrocen, Butylhydroperoxid, Nitropropan, Ethylnitrat),
- 15 - Biozide,
- Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity improvers),
- 20 - Leitfähigkeitsverbesserer (Anti-static),
- Mittel zum Verschleisschutz,
- Farbstoffe,
- 25 - Farbstabilisatoren, und
- Viskositätsverbesserer.

30 **[0035]** Ein im erfindungsgemäßen Mineralöl, insbesondere Heizöl, Diesel oder Benzin, enthaltenes oder zum Herstellen eines erfindungsgemäßen Mineralöls einsetzbares Additiv umfasst vorzugsweise neben einem oder mehreren Riechstoffen der Gruppe (A) zumindest einen, vorzugsweise 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder sämtliche der folgenden Bestandteile: Fließverbesserer (WASA), Schmierfähigkeitsverbesserer, Antioxidantien, Zündbeschleuniger, Anti-Smoke, Metalldeaktivatoren (Chelatbildner), Stabilisatoren, Detergentien.

35 **[0036]** Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Additivs oder eines erfindungsgemäßen Mineralöls kann es aus Gründen der einfacheren Dosierung bzw. Handhabung hilfreich sein, den Riechstoff oder die Riechstoffe aus der Gruppe (A) dem Additiv oder dem Mineralöl in Form einer Mischung mit einem oder mehreren Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln zuzusetzen. Das bzw. die Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel müssen dabei mit dem oder den Riechstoffen der Gruppe (A) sowie den Additiven oder den zum erfindungsgemäßen Mineralöl verarbeiteten Mineralölfractionen kompatibel sein.

40 Bevorzugte Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind hierbei Substanzen aus einer der folgenden Gruppen L1 und L2 oder eine Mischung von Substanzen aus beiden Gruppen L1 und L2, bestehend aus:

(L1) Isopropylmyristat, Benzylbenzoat, Diethylphthalat und deren Mischungen,

45 (L2) Isododecan, n-Paraffine mit 9 bis 14 C-Atomen, iso-Paraffine mit 9 bis 14 C-Atomen, Naphthalin, Alkyl-naphthaline (insbesondere Methyl-naphthaline) und deren Mischungen.

[0037] Lösungsmittel der Gruppe L2 sind z.B. unter dem Namen Shellsol D60 oder Shellsol D100 (definierte Mischungen von n- und iso-Paraffinen im Bereich von 9 bis 14 C-Atomen) bzw. Shellsol T (Mischung von iso-Paraffinen) kommerziell erhältlich.

50 **[0038]** Eine besondere Anforderung bei der Maskierung von Mineralölgeruch liegt in der niedrigen Dosierung des Riechstoff oder der Riechstoffmischung in dem jeweiligen Mineralöl. Die Konzentration an Riechstoffen der Gruppe (A) beträgt vorzugsweise insgesamt 1 bis 1000 ppm, vorzugsweise 10 bis 500 ppm und besonders bevorzugt 30 - 300 ppm bei Heizöl, Diesel und Benzin und 0,01 - 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,2 - 2 Gew.-% bei Schmierölen.

55 **[0039]** Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Mineralöle und Additive mit einer Anzahl von höchstens 100 Riechstoffen, welche ferner vorzugsweise höchstens 80 erfindungsgemäß einzusetzende Riechstoffe der Gruppe (A) umfassen oder aus Riechstoffen der Gruppe (A) bestehen. Bevorzugte Mineralöle und Additive umfassen höchstens

EP 1 884 555 A2

60 Riechstoffe, welche ferner vorzugsweise höchstens 50 erfindungsgemäß einzusetzende Riechstoffe der Gruppe (A) umfassen oder aus Riechstoffen der Gruppe (A) bestehen. Besonders bevorzugte Mineralöle und Additive umfassen höchstens 30 Riechstoffe, welche ferner vorzugsweise 3 bis 30 erfindungsgemäß einzusetzende Riechstoffe der Gruppe (A) umfassen oder aus Riechstoffen der Gruppe (A) bestehen.

[0040] Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass Heizöl und Schmieröl von einer Vielzahl sich von diesem Material strukturell stark unterscheidenden Substanzen maskiert wird. Dies war angesichts der US 5,538,719 nicht zu erwarten, da nach der dortigen Lehre strukturell ähnliche Verbindungen eine gegenseitige geruchliche Maskierung mittels Kreuzadaptation (cross-adaption) bewirken sollen.

[0041] Es hat sich nunmehr jedoch herausgestellt, dass von den Riechstoffen der Gruppe (A) die Riechstoffe der nachfolgenden Gruppe (B) besonders geeignet sind zum Verringern, Maskieren oder Unterdrücken des Schlechtgeruchs eines Mineralöls:

Nummer	Name
2	1,3,5-Trioxan; 2,4,6-Trimethyl-
154	1,6-Octadien-3-ol; 3,7-Dimethyl-
9	1-Butanolacetat; 3-Methyl-
16	2(3H)-Furanon; 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-
152	2(3H)-Furanon; 5-Butyl-tetrahydro-
19	2(3H)-Furanon; Dihydro-5-pentyl-
23	2,6-Octadien-1-ol; 3,7-Dimethyl- (2E)
27	2,6-Octadienal; 3,7-Dimethyl- (2E)
150	2,6-Octadiennitril; 3,7-Dimethyl- (2E)
149	2,6-Octadiennitril; 3,7-Dimethyl- (2Z)
30	2-Buten-1-on; 1-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)- (E)
148	2H-1,5-Benzodioxepin-3(4H)-on; 7-Methyl-
36	2-Hexenal (2E)
156	2-Propensäureethylester; 3-Phenyl- (E)
151	5-Heptenal; 2,6-Dimethyl-
67	6-Octen-1-ol; 3,7-Dimethyl-
69	6-Octenal; 3,7-Dimethyl-
70	6-Octennitril; 3,7-Dimethyl-
75	Acetaldehyd; [(3,7-Dimethyl-6-octenyl)oxy]-
77	Benzaldehyd; 4-Methyl-
84	Benzol; (2,2-Dimethoxyethyl)-
153	Buttersäureethylester; 3-Methyl-
103	Cyclohexanolacetat
106	Cyclohexanon; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)- (L)
107	Cyclohexanpropionsäure-2-propenylester
110	Decanal
116	Essigsäure-2-propenylester; Phenoxy-
117	Ethanon; 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-2,3,8,8-tetramethyl-2-naphthalinyl)-
120	Ethanon; 1-(2-Pyrazinyl)-
121	Ethanon; 1-(4-Methylphenyl)-

EP 1 884 555 A2

(fortgesetzt)

Nummer	Name
123	Heptanal
155	Pentansäureethylester; 2-Methyl-
145	Thiobuttersäure-1-methylpropylester; 3-Methyl-

[0042] Diese in Gruppe (B) zusammengefassten Riechstoffe der Gruppe (A) besitzen, wie weiter unten gezeigt wird, die stärkste Wirkung zum Verringern, Maskieren oder Unterdrücken des Mineralöl-Malodors. Sie werden deshalb bevorzugt in erfindungsgemäßen Mineralölen eingesetzt, insbesondere in Diesel und Heizöl. Besonders bevorzugt enthält ein entsprechendes Mineralöl, zwei, drei, vier, fünf oder mehr, vorzugsweise nicht mehr als 25, Riechstoffe der Gruppe (B).

[0043] Ebenfalls bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Mineralöl, das von den Riechstoffen der Gruppe (A) einen oder mehrere Riechstoffe der nachfolgenden Gruppe (C) enthält:

Nummer	Name
4	1,3-Dioxan; 2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-
5	1,3-Dioxolan-2-essigsäureethylester; 2,4-Dimethyl-
7	1,3-Oxathian; 2-Methyl-4-propyl- (Z)
13	1-Nonin; 1,1-Dimethoxy-
14	1-Octanol
18	2(3H)-Furanon; 5-Hexyl-dihydro-
20	2,2-Dimethylpropanal; 3-(4-Ethylphenyl)-
21	2,4-Decadienal (2E,4E)
22	2,6-Nonadienal (2E,6Z)
26	2,6-Octadien-1-olformiat; 3,7-Dimethyl- (2E)
29	2-Buten-1-olacetat; 3-Methyl-
31	2-Buten-1-on; 1-(2,6,6-Trimethyl-3-cyclohexen-1-yl)- (E)
33	2-Decenal (2E)
37	2H-Pyran; 2-Butyl-3,6-dihydro-4,6-dimethyl-
38	2-Naphthalinol; 1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-2,6,6-trimethyl-
39	2-Nonennitril (2E)
48	2-Tridecenal (2E)
49	2-Tridecennitril (2Z)
50	3,6-Nonadiennitril; 3,7-Dimethyl-
52	3-Buten-2-on; 3-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-
54	3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 2,4,6-Trimethyl-
55	3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 2,4-Dimethyl- (Z)
59	3-Hexen-1-ol (3E)
60	3-Hexen-1-ol (3Z)
62	3-Octanol; 3,7-Dimethyl-
64	4-Decenal (4Z)
65	4H-4a,9-Methanoazuleno[5,6-d]-1,3-dioxol; Octahydro-2,2,5,8,8,9a-hexamethyl-
72	9-Undecenal (9E)

EP 1 884 555 A2

(fortgesetzt)

5
10
15
20
25
30
35
40
45

Nummer	Name
73	9-Undecenal (9Z)
74	9-Undecenal; 2,6,10-Trimethyl-
76	Benzaldehyd; 4-(1-Methylethyl)-
89	Bicyclo[2,2,1]heptan-2-ol; 1,3,3-Trimethyl-
90	Bicyclo[2,2,1]heptan-2-ol; 1,7,7-Trimethyl-
91	Bicyclo[3,1,1]hept-2-en; 2,6,6-Trimethyl-
95	Buttersäurecyclohexylester
96	Buttersäureethylester
97	Buttersäureethylester; 2-Methyl-
99	Chinolin; 6-(1-Methylpropyl)-
105	Cyclohexanon; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)- (iso)
111	Decanal; 2-Methyl-
112	Dodecanal
114	Essigsäure-2-propenylester; (Cyclohexyloxy)-
115	Essigsäure-2-propenylester; 2-(3-Methylbutoxy)-
122	Ethanthiosäure-S-[1-[2-(acetyloxy)ethyl]butyl]-ester
124	Heptansäureethylester
125	Hexanal
126	Hexanal; 3,5,5-Trimethyl-
130	Nonanal
131	Octanal
133	Phenol; 2-Methoxy-4-(2-propenyl)-
134	Phenylacetaldehyd
135	Phenylacetaldehyd; alpha-Methyl-
142	Pyrazin; 2-Ethoxy-1-(1-methylethyl)-
143	Pyridin; 2-(3-Phenylpropyl)-
144	Pyridin; 4-(4,8-Dimethyl-3,7-nonadienyl)-
146	Undecanal
147	Undecanal; 2-Methyl-

[0044] Diese Riechstoffe der Gruppe (C) besitzen neben einem guten Malodorreduktionswert (dazu unten mehr) auch einen kräftigen und angenehmen Eigengeruch, der zum Verbessern der Akzeptanz eines erfindungsgemäßen Mineralöls beitragen kann. Dementsprechend bevorzugt ist ein entsprechendes Mineralöl, das zwei, drei, vier, fünf oder mehr, vorzugsweise nicht mehr als 25, Riechstoffe der Gruppe (C) enthält.

[0045] Die Riechstoffe der Gruppen (B) und (C) entfalten insbesondere in Kombination eine besonders gute Wirkung im Verbessern des Geruchs eines Mineralöls und Verringern, Maskieren oder Unterdrücken des Schlechtgeruchs eines Mineralöls. Vorzugsweise enthält deshalb ein erfindungsgemäßes Mineralöl zumindest einen, vorzugsweise zwei, drei, vier, fünf oder mehr und ferner bevorzugt bis zu 25 Riechstoffe der Gruppe (B) und zumindest einen, vorzugsweise zwei, drei, vier, fünf oder mehr und ferner bevorzugt bis zu 25 Riechstoffe der Gruppe (C).

[0046] Ferner bevorzugt ist ein Mineralöl, das neben dem einem oder mehreren Riechstoffen der Gruppe (B) und/oder (C) zusätzlich einen oder mehrere der Riechstoffe der nachfolgenden Gruppe (D) enthält:

EP 1 884 555 A2

	Nummer	Name
	1	1,2,3,4,4a,9,10,10a-Octahydro-phenanthren-1-carbonsäure methylester; 7-Isopropyl-1,4a-dimethyl-
5	3	1,3-Benzodioxolan-5-propanal; alpha-Methyl-
	6	1,3-Dioxolan-2-essigsäureethylester; 2-Methyl-
	8	10-Undecenal
10	10	1-Decanol
	11	1H-4,7-Methanoinden-5-olpropionat; 3a,4,5,6,7,7a-Hexahydro-
	12	1-Hexanol; 3,5,5-Trimethyl-
	15	1-Octen-3-olacetat
15	17	2(3H)-Furanon; 5-Heptyl-dihydro-
	24	2,6-Octadien-1-olacetat; 3,7-Dimethyl- (2E)
	25	2,6-Octadien-1-olacetat; 3,7-Dimethyl- (2Z)
20	28	2-Butanon; 4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-
	32	2-Cyclopenten-1-on; 3-Methyl-2-(2-pentenyl)- (Z)
	34	2H-1-Benzopyran-2-on
	35	2-Heptanol; 2,6-Dimethyl-
25	40	2-Octanol; 2,6-Dimethyl-
	61	2-Octanol; 2,6-Dimethyl-
	41	2-Octanon
30	42	2-Pentensäure; 2-Methyl-
	43	2-Phenylethanol
	44	2-Propen-1-ol; 3-Phenyl- (E)
	45	2-Propenal; 2-Methyl-3-phenyl- (E)
35	46	2-Propenal; 3-Phenyl- (E)
	47	2-Propensäurephenylmethylester; 3-Phenyl-
	51	3-Buten-2-on; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)- (2E)
40	53	3-Buten-2-on; 4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-
	56	3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 3-(4-Methyl-3-pentenyl)-
	57	3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-
45	58	3-Cyclohexen-1-methanolacetat; alpha,alpha, 4-Trimethyl-
	63	4,7-Methano-1 H-inden-2,5-dimethanol; Octahydro-
	66	5,9-Undecadienal; 2,6,10-Trimethyl-
	68	6-Octen-3-on; 2,4,4,7-Tetramethyl-
50	71	7-Octen-2-ol; 2,6-Dimethyl-
	78	Benzoessäure-2-methylpropylester; 2-Hydroxy-
	79	Benzoessäure-3-methylbutylester
55	80	Benzoessäureethylester
	81	Benzoessäuremethylester; 2-(Methylamino)-
	82	Benzoessäure-n-pentylester, 2-Hydroxy

(fortgesetzt)

Nummer	Name
83	Benzoesäure-n-propylester
85	Benzol; 1-(1,1-Dimethylethyl)-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitro-
86	Benzol; 1,1'-Methylenbis-
87	Benzol; 1,4-Dimethoxy-
88	Bicyclo[2,2,1]heptan; 2,2-Dimethyl-3-methylen-
92	Buttersäure-2-phenylethylester; 3-Methyl-
93	Buttersäure-3-methylbutylester; 3-Methyl-
98	Buttersäureethylester; 3-Oxo-
94	Buttersäure-n-butylester
100	Cyclohexanethanolacetat
101	Cyclohexanol; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-
102	Cyclohexanol; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-
104	Cyclohexanolacetat; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-
108	Cyclohexen; 1-Methyl-4-(1-methylethyliden)-
109	Cyclopentanessigsäuremethylester; 3-Oxo-2-pentyl- (E)
113	Essigsäure-2-phenylethylester
118	Ethanon; 1-(2,3,4,7,8,8a-Hexahydro-3,6,8,8-tetramethyl-1 H-3a,7-methano azulen-5-yl)-
119	Ethanon; 1-(2-Naphthalinyl)-
127	Indeno[1,2-d]-1,3-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-
128	Indeno[1,2-d]-1,3-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethyl-
129	Methanon; Diphenyl-
132	Octansäureethylester
136	Phenylacetonitril; alpha-Cyclohexyliden-
137	Phenylelessigsäure-2-methylpropylester
138	Phenylmethanolacetat; alpha-Methyl-
139	Propandisäurediethylester
140	Propionsäure-2-phenoxyethylester; 2-Methyl-
141	Propionsäurehexylester; 2-Methyl-

[0047] Diese Riechstoffe besitzen ebenfalls einen guten Malodorreduktionswert und zeichnen sich darüber hinaus dadurch aus, dass sie in Mineralölen den durch die Riechstoffe der Gruppen (B) und/oder (C) hervorgerufenen Geruch harmonisch abrunden. Vorzugsweise enthält deshalb ein erfindungsgemäßes Mineralöl

- zumindest einen, vorzugsweise zwei, drei, vier, fünf oder mehr und Riechstoffe der Gruppe (B) und/oder (C), und
- zumindest einen, vorzugsweise zwei, drei, vier, fünf oder mehr und ferner bevorzugt bis zu 25 Riechstoffe der Gruppe (D).

[0048] Vorzugsweise beträgt der Anteil der Gesamtmasse an Riechstoffen der Gruppe (A) in erfindungsgemäßen Additiven von 0,5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Additivs.

[0049] Aus technischen Gründen ist es oftmals erwünscht, nur eine geringe Anzahl an gegen unangenehmen Mineralölgeruch wirksamen Riechstoffen zu verwenden. Daher ist es bevorzugt, wenn die Zahl der Riechstoffe der Gruppe

(A), insbesondere der Gruppe (B), (C) und/oder (D), in einem erfindungsgemäßen Mineralöl oder Additiv von 2 bis 50 beträgt, besonders bevorzugt ist eine Anzahl erfindungsgemäß einzusetzender Riechstoffe von 3 bis 30, jeweils bezogen auf die gesamte Mischung der Riechstoffe der Gruppe (A) im Mineralöl bzw. Additiv.

[0050] Aus parfümistischen und hedonistischen Gründen ist es oftmals notwendig, zusätzlich einen, im vorliegenden Falle geringen, Anteil an weniger gegen Mineralölgeruch wirksamen Riechstoffen zu verwenden. Daher können neben den Riechstoffen der Gruppe (A), insbesondere der Gruppen (B), (C) und/oder (D), zusätzlich weitere Riechstoffe im Mineralöl oder Additiv vorliegen. Insgesamt soll dabei jedoch, wie oben beschrieben, die Gesamtzahl an Riechstoffen in einem erfindungsgemäßen Mineralöl nicht mehr als 100 betragen.

[0051] Die oben beschriebene bevorzugt niedrige Dosierung von Riechstoffen in erfindungsgemäßen Mineralölen erfordert besonders wirksame Riechstoffe und Riechstoffgemische, daher sollten diese vorzugsweise aus einer nicht zu großen Anzahl besonders wirksamer Riechstoffen zusammengesetzt sein. Insbesondere bereitet die Möglichkeit einer Verfärbung eines Additives eine Schwierigkeit. Diese Verfärbungen können beispielsweise durch eine zu große Konzentration an Vanillin, Ethylvanillin, Maltol und/oder Ethylmaltol in der Parfümierung ausgelöst werden. Vanillin ist wirksam gegen den unangenehmen Mineralölgeruch, kann aber im Additiv zu starken Verfärbungen führen. Vanillin, Ethylvanillin, Maltol und/oder Ethylmaltol sollten daher nur in möglichst geringen Mengen in einem Additiv zur Malodor-maskierung, -verringering oder -unterdrückung enthalten sein oder gänzlich fehlen.

[0052] Vorzugsweise umfasst ein erfindungsgemäßes Mineralöl bzw. Additiv mindestens einen, zwei drei oder mehr, vorzugsweise höchstens zehn, weitere Riechstoffe (die also nicht Bestandteil der erfindungsgemäß einzusetzenden Riechstoffe der Gruppe (A) sind) mit einem Dampfdruck von größer oder gleich 0,1 Pa bei 25°C, bevorzugt mit einem Dampfdruck von größer oder gleich 0,5 Pa bei 25°C, besonders bevorzugt mit einem Dampfdruck von größer oder gleich 1 Pa bei 25°C.

[0053] Beispiele für weitere Riechstoffe, die Bestandteil eines erfindungsgemäßen Additivs oder eines erfindungsgemäßen Mineralöls sein können, finden sich z.B. in S. Arctander, Perfume and Flavor Chemicals, Vol. I und II, Montclair, N. J., 1969, Selbstverlag oder K. Bauer, D. Garbe und H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials, 4th. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001.

[0054] Da ätherische Öle im Regelfall eine Vielzahl (oftmals weit über 100 Verbindungen) an Riechstoffen umfassen, welche teilweise auf Grund ihres geringen Anteils in dem ätherischen Öl keinen (nennenswerten) Malodor maskierenden Beitrag leisten, liegt der Gesamtanteil an ätherischen Ölen in erfindungsgemäßen Mineralölen und Additiven vorzugsweise bei höchstens 25 Gew.-%, bevorzugt bei höchstens 15 Gew.-%, weiter bevorzugt bei höchstens 7 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Riechstoffen der Gruppe (A) im Mineralöl bzw. Additiv. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind erfindungsgemäße Additive und Mineralölfraktionen frei von ätherischen Ölen, zumal ätherische Öle zum Teil zu Verfärbung, Separation und/oder Trübung in erfindungsgemäße Additiven und Mineralölfraktionen führen können.

[0055] Vorteilhaft ist ein erfindungsgemäßes Mineralöl bzw. Additiv, welches einen Gesamtanteil von weniger als 8 Gew.-% an Vanillin, Ethylvanillin, Maltol und/oder Ethylmaltol umfasst, bezogen auf die Gesamtmasse der Riechstoffe der Gruppe (A). Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Mineralöl bzw. Additiv, welches einen Gesamtanteil von weniger als 4 Gew.-%, besonders bevorzugt einen von weniger als 1,5 Gew.-%, an Vanillin, Ethylvanillin, Maltol und/oder Ethylmaltol umfasst, bezogen auf die Gesamtmasse der Riechstoffe der Gruppe (A). Diese Limitierungen gelten insbesondere für Heizöl und Diesel.

[0056] Besonders vorteilhaft ist ein erfindungsgemäßes Mineralöl bzw. Additiv mit einem Anteil von weniger als 8 Gew.-% an Vanillin bezogen auf die gesamte Menge an Riechstoffen der Gruppe (A). Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Mineralöl und Additiv, welches einen Anteil von weniger als 4 Gew.-% und besonders bevorzugt von weniger als 1,5 Gew.-% an Vanillin bezogen auf die gesamte Menge an Riechstoffen der Gruppe (A) im Mineralöl bzw. Additiv umfasst. Diese Limitierungen gelten insbesondere für Heizöl und Diesel.

[0057] Durch den Einsatz von Gemischen aus den angegebenen Riechstoffen der Gruppe (A) und insbesondere der Gruppen (B) und (C) kann ein Produkt so parfümiert werden, dass ein schwacher Duft wahrgenommen wird, aber gleichzeitig die Anwesenheit des unangenehmen Geruches von Mineralölfraktionen unterdrückt wird. Ein starkes Parfümieren mit hoher Intensität ist nicht notwendig zum Erzielen des gewünschten Effektes.

[0058] Zum Maskieren des unangenehmen Mineralölgeruchs werden gelegentlich Parfümierungen und Riechstoffkompositionen eingesetzt. Das Entwickeln solcher Riechstoffkompositionen und das Überprüfen ihrer Wirksamkeit zum Maskieren des Mineralölgeruchs erfolgt bisher durch Versuch und Irrtum. Üblicherweise wird eine Probe eines Riechstoffs oder Riechstoffgemischs, die auf ihre Fähigkeit zum Maskieren des Mineralölgeruchs überprüft werden soll (Maskierungsprobe), mit einer Probe der zu maskierenden Mineralölfraktion (Malodor-Standard) vermischt und der entstehende Geruchseindruck olfaktorisch durch ein Panel von Prüfern bestimmt. Dementsprechend ist das Entwickeln eines den Mineralölgeruch maskierenden Riechstoffs oder einer Riechstoffmischung derzeit aufwendig.

[0059] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird daher auch ein Testverfahren zum Überprüfen der Maskierung von Mineralölgeruch durch eine Testprobe mit einem oder mehreren Riechstoffen angegeben, umfassend die Schritte:

- a) Herstellen einer Malodorstandard-Mischung enthaltend Mineralöl in einem geruchlosen Trägergas,
- b) Herstellen einer Testmischung enthaltend eine Mineralölfraction und eine Testprobe in dem Trägergas, und
- c) Bestimmen der Gesamtintensität und/oder des Malodoreindrucks der Malodorstandard-Mischung im Vergleich zur Testmischung.

[0060] Die Intensität eines Stoffes oder Stoffgemisches beschreibt die von geschulten Prüfern geruchlich wahrgenommene Intensität der Mischung, unabhängig von der Qualität des Geruchs als Schlechtgeruch oder angenehmer Geruch. Je stärker ein Stoff oder Stoffgemisch riecht, desto höher ist der Wert für die Intensität. Die Intensität wird hier bewertet auf einer Skala von 1 bis 9. Der Wert 1 bedeutet geruchlos, 9 bedeutet sehr stark riechend. Der Malodoreindruck wiederum beschreibt die Intensität des wahrgenommenen Schlechtgeruchs. Der Begriff Malodorreduktionswert beschreibt im vorliegenden Falle den Intensitätsunterschied, d.h. die Differenz, des Schlechtgeruchs (Malodor) der Malodorstandard-Mischung und der Testmischung.

[0061] Vorzugsweise wird das Testverfahren bei 20°C und 1013 mbar durchgeführt. Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die Konzentration an Heizöl in der Malodorstandard-Mischung und der Testmischung gleich groß ist. Dies erlaubt einen besonders guten Vergleich der Mischungen.

[0062] Die erfindungsgemäße Testprobe umfasst vorzugsweise einen oder mehr Riechstoffe. Auf diese Weise können auch komplexere Riechstoffmischungen wie beispielsweise Akkorde aus Riechstoffen und ätherische Öle auf ihre Eignung zum Maskieren von Mineralölgeruch überprüft werden.

[0063] Zum Durchführen des erfindungsgemäßen Testverfahrens wird vorzugsweise eine definierte Menge einer Mineralölfraction verwendet.

[0064] Zudem ist bevorzugt, wenn zum Durchführen des erfindungsgemäßen Testverfahrens die Konzentration des Malodorstandards Heizöl in der Test- und/oder Malodorstandard-Mischung zumindest 0.1 µl/l, vorzugsweise 0.1 bis 1 µl/l und insbesondere bevorzugt 0.3 bis 0.8 µl/l beträgt. Bei diesen Konzentrationen ist der Schlechtgeruch des Malodorstandards bereits gut wahrnehmbar, ohne dass jedoch der Geruchssinn eines Prüfers durch den Malodorstandard weitgehend blockiert wird. Diese Konzentration beeinträchtigt auch dann nicht die kognitiven Fähigkeiten oder das Wohlbefinden der Prüfer, wenn viele (10-30) Proben zeitnah bewertet werden. Diese Konzentrationen lassen sich besonders leicht einstellen, indem 5 µl der zu untersuchenden Mineralölfraction in 7 l Luft verdunstet werden.

[0065] Besonders bevorzugt wird das Testverfahren ausgeführt, indem in Gefäßen gleicher Größe die einzelnen Testproben in der Eignung zur Überdeckung des Mineralölgeruchs getestet werden. Die einzelnen Proben werden dabei jeweils von mindestens 8 Prüfern (Experten) durch Riechen im Vergleich zu einer Probe nur mit der Mineralölfraction (Malodorstandard) bewertet. Dieser Malodorstandard ohne Riechstoff bekommt die Intensität 6 vorgegeben. Die Bewertung der Geruchsintensitäten wird auf einer Skala von 1 entsprechend "geruchlos" bis 9 entsprechend "sehr stark" vorgenommen. Der Reduktionswert wird berechnet, indem die Intensität des Standards von dem Mittelwert der Geruchsintensität des Malodors abgezogen wird. Die Prüfer werden aufgrund ihrer Fähigkeit, die Stärken von Gerüchen reproduzierbar zu bewerten, ausgewählt. Die Prüfer werden vor der Testreihe auf das Erkennen des Mineralölgeruchs trainiert.

[0066] Alternativ zu dem soeben beschriebenen Testverfahren wird der zu prüfende Riechstoff bzw. die zu prüfende Riechstoffmischung in einer Konzentration von 50 ppm in die betreffende Mineralölfraction eingearbeitet.

[0067] Bei Raumtemperatur (etwa 20°C) werden in zwei getrennten Gläsern oder Bechern (Volumen jeweils 200 ml) einerseits 20 µl der zu betreffenden Mineralölfraction (Referenzprobe) und 20 µl der betreffenden Mineralölfraction enthaltend 50 ppm des zu untersuchenden Riechstoffs oder der Riechstoffmischung andererseits eingebracht (im Regelfall zentriert auf den Boden des Glases oder Bechers pipettiert). Beide Gläser oder Becher werden nach 1 Minute von sechs geschulten Prüfern im direkten Vergleich geruchlich evaluiert.

[0068] Die geruchliche Bewertung erfolgt in beiden Fällen anhand folgender Beurteilungsskala von 1-6:

- 1 = kein Unterschied zur Referenzprobe
- 2 = geringfügiger Unterschied zur Referenzprobe
- 3 = erkennbarer Unterschied zur Referenzprobe
- 4 = deutlicher Unterschied zur Referenzprobe
- 5 = deutlicher Unterschied zur Referenzprobe, Riechstoff(mischung) ist erkennbar
- 6 = deutlicher Unterschied zur Referenzprobe, Riechstoff(mischung) ist deutlich erkennbar

[0069] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Riechstoffe oder Riechstoffmischungen und die erfindungsgemäß gefundene Testprobe enthaltend einen oder mehrere Riechstoffe lassen sich in besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung mit Parfümölen kombinieren.

[0070] Dementsprechend wird auch erfindungsgemäß ein Verfahren zum Herstellen eines Mineralölgeruch maskierendes Additivs angegeben, umfassend die Schritte:

- a) Auswählen einer Testmischung wie zuvor erfindungsgemäß beschrieben,
- b) Zubereiten des Additivs enthaltend den oder die Riechstoffe der ausgewählten Testmischung in einer zum Maskieren von Mineralöl ausreichenden Konzentration.

[0071] Zudem wird erfindungsgemäß ein Mineralölgeruch maskierendes Additiv angegeben, hergestellt nach einem erfindungsgemäßen Herstellverfahren.

[0072] Erfindungsgemäß einzusetzende Riechstoffe der Gruppe (A) bzw. eine erfindungsgemäß einzusetzende Riechstoffmischung umfassend 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 oder mehr Riechstoffe der Gruppe (A) weisen einen Malodorreduktionswert von größer oder gleich 2,3 auf.

[0073] Bevorzugt sind erfindungsgemäß einzusetzende Riechstoffe der Gruppe (A) bzw. eine erfindungsgemäß einzusetzende Riechstoffmischung umfassend 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 oder mehr Riechstoffe der Gruppe (A), welche einen Malodorreduktionswert von größer oder gleich 3,0 auf, weiter bevorzugt einen Malodorreduktionswert von größer oder gleich 3,5.

Beispiele

Beispiel 1:

1. Auswahl und Training der Prüfer

[0074]

A. Die Prüfer müssen in der Lage sein, den Heizölgeruch von einem geruchlosen Lösemittel (Dipropylenglycol = DPG) zu unterscheiden.

Dazu werden mehrere Riechstreifen aus Karton in Heizöl getaucht. Zusätzlich werden mehrere Riechstreifen in DPG getaucht. Nur solche Prüfer, die fehlerfrei die Riechstreifen in einem Test Heizöl - Heizöl - DPG und DPG - DPG - Heizöl unterscheiden können, nehmen an weiteren Tests teil.

B. Danach werden mehrere Konzentrationen des Heizöls in einen definierten Luftraum gegeben. Die Proben werden von den Prüfern nach Intensität, d. h. Geruchsstärke, sortiert. Die Reihenfolge der Konzentrationen muß von den Prüfern richtig erkannt und bewertet werden. Prüfer, die beide Tests bestanden haben, können an dem im Folgenden beschriebenen Rohstofftest teilnehmen.

3. Rohstofftest gegen Mineralölgeruch in Diesel bzw. Heizöl

[0075] Die untersuchten Riechstoffe sind Einzelriechstoffe (im Einzelfall kann es sich dabei auch um Gemische von (E) und (Z)-Isomeren oder auch von Stereoisomeren handeln). Die Riechstoffe werden von den ausgewählten Prüfern in einer definierten gasförmigen Probe in Hinsicht auf Intensität und restliche Geruchsstärke des Diesels bzw. Heizöls bewertet.

[0076] Nicht alle Riechstoffe sind gleichermaßen in Mineralölfractionen löslich. Daher werden zur Probenvorbereitung jeweils 30 µl Riechstoff und 150 µl des Diesels bzw. Heizöls vermischt. Von der Ölphase werden 6 µl in einen mit Luft gefüllten Behälter mit einem Volumen von 7 l gegeben. Die Proben werden vor der Bewertung 15 h bei Raumtemperatur (etwa 20°C) gehalten. Die einzelnen Proben werden jeweils von mindestens 8 Prüfern durch Riechen im Vergleich zu einer Probe nur mit 5 µl Diesels bzw. Heizöls bewertet. Aus den erhaltenen mindestens 8 Werten für den jeweiligen Rohstoff wird anschließend der Mittelwert gebildet.

[0077] Bezüglich der verwendeten Begriffe und der Bewertungsskala wird auf die oben näher ausgeführten Definitionen und Erläuterungen verwiesen.

[0078] Wie sich gezeigt hat, haben die Lösungsmittel Solutol A (2-(2-Ethoxyethoxy)-ethanol) sowie Dipropylenglycol (DPG) keinen Einfluss auf die Intensität des Schlechtgeruches oder die Gesamtintensität. Diese Lösungsmittel können also als Platzhalter für Anwendungsbeispiele für die restlichen, hier nicht untersuchten Teile einer Parfümierung verwendet werden. Die in Tabelle 1 aufgeführten Riechstoffe der Gruppe (A) zeigten für Diesel bzw. Heizöl sehr ähnliche Ergebnisse.

Tabelle 1: Malodorreduktionswerte erfindungsgemäß einzusetzender Rohstoffe der Gruppe (A)

Nr.	Reduktionswert	Name
1	3.0	1,2,3,4,4a,9,10,1 0a-Octahydro-phenanthren-1-carbonsäure methylester; 7-Isopropyl-1,4a-dimethyl-

EP 1 884 555 A2

(fortgesetzt)

	Nr.	Reduktionswert	Name
5	2	3.6	1,3,5-Trioxan; 2,4,6-Trimethyl-
	3	2.6	1,3-Benzodioxolan-5-propanal; alpha-Methyl-
	4	2.5	1,3-Dioxan; 2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-
	5	3.2	1,3-Dioxolan-2-essigsäureethylester; 2,4-Dimethyl-
10	6	3.5	1,3-Dioxolan-2-essigsäureethylester; 2-Methyl-
	7	2.7	1,3-Oxathian; 2-Methyl-4-propyl- (Z)
	8	3.4	10-Undecenal
15	9	3.9	1-Butanolacetat; 3-Methyl-
	10	2.4	1-Decanol
	11	2.5	1H-4,7-Methanoinden-5-olpropionat; 3a,4,5,6,7,7a-Hexahydro-
	12	2.7	1-Hexanol; 3,5,5-Trimethyl-
20	13	2.9	1-Nonin; 1,1-Dimethoxy-
	14	2.7	1-Octanol
	15	2.8	1-Octen-3-olacetat
25	16	3.9	2(3H)-Furanon; 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-
	17	3.2	2(3H)-Furanon; 5-Heptyl-dihydro-
	18	3.3	2(3H)-Furanon; 5-Hexyl-dihydro-
	19	4.0	2(3H)-Furanon; Dihydro-5-pentyl-
30	20	2.7	2,2-Dimethylpropanal; 3-(4-Ethylphenyl)-
	21	2.3	2,4-Decadienal (2E,4E)
	22	3.5	2,6-Nonadienal (2E,6Z)
35	23	4.5	2,6-Octadien-1-ol; 3,7-Dimethyl- (2E)
	24	2.3	2,6-Octadien-1-olacetat; 3,7-Dimethyl- (2E)
	25	2.3	2,6-Octadien-1-olacetat; 3,7-Dimethyl- (2Z)
	26	2.5	2,6-Octadien-1-olformiat; 3,7-Dimethyl- (2E)
40	27	3.8	2,6-Octadienal; 3,7-Dimethyl- (2E)
	28	3.5	2-Butanon; 4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-
	29	2.4	2-Buten-1-olacetat; 3-Methyl-
45	30	4.2	2-Buten-1-on; 1-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)- (E)
	31	3.4	2-Buten-1-on; 1-(2,6,6-Trimethyl-3-cyclohexen-1-yl)- (E)
	32	2.9	2-Cyclopenten-1-on; 3-Methyl-2-(2-pentenyl)- (Z)
	33	2.9	2-Decenal (2E)
50	34	2.9	2H-1-Benzopyran-2-on
	35	2.3	2-Heptanol; 2,6-Dimethyl-
	36	4.0	2-Hexenal (2E)
55	37	2.3	2H-Pyran; 2-Butyl-3,6-dihydro-4,6-dimethyl-
	38	3.3	2-Naphthalinol; 1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-2,6,6-trimethyl-
	39	2.9	2-Nonennitril (2E)

EP 1 884 555 A2

(fortgesetzt)

	Nr.	Reduktionswert	Name
5	40	2.6	2-Octanol; 2,6-Dimethyl-
	41	2.5	2-Octanon
	42	2.7	2-Pentensäure; 2-Methyl-
10	43	2.9	2-Phenylethanol
	44	2.9	2-Propen-1-ol; 3-Phenyl- (E)
	45	2.4	2-Propenal; 2-Methyl-3-phenyl- (E)
15	46	2.8	2-Propenal; 3-Phenyl- (E)
	47	2.9	2-Propensäurephenylmethylester; 3-Phenyl-
	48	3.4	2-Tridecenal (2E)
20	49	3.0	2-Tridecennitril (2Z)
	50	3.2	3,6-Nonadiennitril; 3,7-Dimethyl-
	51	3.4	3-Buten-2-on; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)- (2E)
25	52	3.5	3-Buten-2-on; 3-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-
	53	2.7	3-Buten-2-on; 4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-
	54	2.3	3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 2,4,6-Trimethyl-
30	55	3.4	3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 2,4-Dimethyl- (Z)
	56	2.3	3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 3-(4-Methyl-3-pentenyl)-
	57	2.4	3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-
35	58	2.3	3-Cyclohexen-1-methanolacetat; alpha,alpha, 4-Trimethyl-
	59	3.3	3-Hexen-1-ol (3E)
	60	2.9	3-Hexen-1-ol (3Z)
40	61	3.6	2-Octanol; 2,6-Dimethyl-
	62	3.0	3-Octanol; 3,7-Dimethyl-
	63	3.0	4,7-Methano-1H-inden-2,5-dimethanol; Octahydro-
45	64	3.2	4-Decenal (4Z)
	65	2.5	4H-4a,9-Methanoazuleno[5,6-d]-1,3-dioxol; Octahydro-2,2,5,8,8,9a-hexamethyl-
	66	3.5	5,9-Undecadienal; 2,6,10-Trimethyl-
50	67	4.4	6-Octen-1-ol; 3,7-Dimethyl-
	68	3.3	6-Octen-3-on; 2,4,4,7-Tetramethyl-
	69	4.7	6-Octenal; 3,7-Dimethyl-
55	70	4.0	6-Octennitril; 3,7-Dimethyl-
	71	3.2	7-Octen-2-ol; 2,6-Dimethyl-
	72	3.2	9-Undecenal (9E)
	73	3.3	9-Undecenal (9Z)
	74	2.9	9-Undecenal; 2,6,10-Trimethyl-
	75	3.9	Acetaldehyd; [(3,7-Dimethyl-6-octenyl)oxy]-
	76	3.5	Benzaldehyd; 4-(1-Methylethyl)-

EP 1 884 555 A2

(fortgesetzt)

	Nr.	Reduktionswert	Name
5	77	4.9	Benzaldehyd; 4-Methyl-
	78	3.2	Benzoessäure-2-methylpropylester; 2-Hydroxy-
	79	2.9	Benzoessäure-3-methylbutylester
10	80	3.5	Benzoessäureethylester
	81	3.3	Benzoessäuremethylester; 2-(Methylamino)-
	82	2.3	Benzoessäure-n-pentylester, 2-Hydroxy
15	83	2.7	Benzoessäure-n-propylester
	84	3.8	Benzol; (2,2-Dimethoxyethyl)-
	85	3.5	Benzol; 1-(1,1-Dimethylethyl)-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitro-
20	86	2.5	Benzol; 1,1'-Methylenbis-
	87	3.2	Benzol; 1,4-Dimethoxy-
	88	2.5	Bicyclo[2,2,1]heptan; 2,2-Dimethyl-3-methylen-
25	89	2.3	Bicyclo[2,2,1]heptan-2-ol; 1,3,3-Trimethyl-
	90	2.9	Bicyclo[2,2,1]heptan-2-ol; 1,7,7-Trimethyl-
	91	2.7	Bicyclo[3,1,1]hept-2-en; 2,6,6-Trimethyl-
30	92	3.2	Buttersäure-2-phenylethylester; 3-Methyl-
	93	2.5	Buttersäure-3-methylbutylester; 3-Methyl-
	94	3.4	Buttersäure-n-butylester
35	95	2.3	Buttersäurecyclohexylester
	96	2.8	Buttersäureethylester
	97	2.7	Buttersäureethylester; 2-Methyl-
40	98	2.8	Buttersäureethylester; 3-Oxo-
	99	2.5	Chinolin; 6-(1-Methylpropyl)-
	100	2.7	Cyclohexanethanolacetat
45	101	2.3	Cyclohexanol; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-
	102	2.5	Cyclohexanol; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-
	103	3.7	Cyclohexanolacetat
50	104	2.9	Cyclohexanolacetat; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-
	105	2.9	Cyclohexanon; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)- (iso)
	106	3.8	Cyclohexanon; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)- (L)
55	107	4.7	Cyclohexanpropionsäure-2-propenylester
	108	3.0	Cyclohexen; 1-Methyl-4-(1-methylethyliden)-
	109	3.0	Cyclopentanessigsäuremethylester; 3-Oxo-2-pentyl- (E)
	110	4.7	Decanal
	111	3.3	Decanal; 2-Methyl-
	112	3.0	Dodecanal
	113	3.4	Essigsäure-2-phenylethylester
	114	3.0	Essigsäure-2-propenylester; (Cyclohexyloxy)-

EP 1 884 555 A2

(fortgesetzt)

	Nr.	Reduktionswert	Name
5	115	3.3	Essigsäure-2-propenylester; 2-(3-Methylbutoxy)-
	116	4.2	Essigsäure-2-propenylester; Phenoxy-
	117	3.6	Ethanon; 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-2,3,8,8-tetramethyl-2-naphthalinyl)-
10	118	2.5	Ethanon; 1-(2,3,4,7,8,8a-Hexahydro-3,6,8,8-tetramethyl-1H-3a,7-methano azulen-5-yl)-
	119	2.4	Ethanon; 1-(2-Naphthalinyl)-
	120	3.7	Ethanon; 1-(2-Pyrazinyl)-
15	121	3.8	Ethanon; 1-(4-Methylphenyl)-
	122	2.6	Ethanthiosäure-S-[1-[2-(acetyloxy)ethyl]butyl]-ester
	123	4.0	Heptanal
20	124	3.0	Heptansäureethylester
	125	2.9	Hexanal
	126	3.5	Hexanal; 3,5,5-Trimethyl-
	127	3.0	Indeno[1,2-d]-1,3-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-
25	128	2.7	Indeno[1,2-d]-1,3-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethyl-
	129	2.7	Methanon; Diphenyl-
	130	3.3	Nonanal
	131	3.5	Octanal
30	132	2.9	Octansäureethylester
	133	3.5	Phenol; 2-Methoxy-4-(2-propenyl)-
	134	3.5	Phenylacetaldehyd
35	135	3.0	Phenylacetaldehyd; alpha-Methyl-
	136	3.3	Phenylacetonitril; alpha-Cyclohexyliden-
	137	2.7	Phenyllessigsäure-2-methylpropylester
	138	2.9	Phenylmethanolacetat; alpha-Methyl-
40	139	2.5	Propandisäurediethylester
	140	2.4	Propionsäure-2-phenoxyethylester; 2-Methyl-
	141	3.3	Propionsäurehexylester; 2-Methyl-
45	142	2.7	Pyrazin; 2-Ethoxy-1-(1-methylethyl)-
	143	3.3	Pyridin; 2-(3-Phenylpropyl)-
	144	3.2	Pyridin; 4-(4,8-Dimethyl-3,7-nonadienyl)-
50	145	4.2	Thiobuttersäure-1-methylpropylester; 3-Methyl-
	146	3.3	Undecanal
	147	2.7	Undecanal; 2-Methyl-
	148		2H-1,5-Benzodioxepin-3(4H)-on; 7-Methyl-
55	149		2,6-Octadiennitril; 3,7-Dimethyl- (2Z)
	150		2,6-Octadiennitril; 3,7-Dimethyl- (2E)

EP 1 884 555 A2

(fortgesetzt)

Nr.	Reduktionswert	Name
151		5-Heptenal; 2,6-Dimethyl-
152		2(3H)-Furanon; 5-Butyl-tetrahydro-
153		Buttersäureethylester; 3-Methyl-
154		1,6-Octadien-3-ol; 3,7-Dimethyl-
155		Pentansäureethylester; 2-Methyl-
156		2-Propensäureethylester; 3-Phenyl- (E)

Tabelle 2:

Beispiele von Riechstoffen ohne ausreichende geruchsreduzierende Wirkung gegen Mineralölgeruch

Name	Reduktionswert
1-Hexanol	1.2
1-Hexanolacetat; 3,5,5-Trimethyl-	1.0
1H-Inden	0.4
1-Propan-1-olacetat	1.0
1-Propanol; 3-(3-Methoxypropoxy)-	0.8
2-Butanon; 4-(4-Hydroxyphenyl)-	0.9
2-Propanol; 2-Methyl-1-phenyl	1.0
3-Heptanon; 5-Methyl-	0.9
3-Hepten-2-on; 3,4,5,6,6-Pentamethyl-	1.0
3-Hexen; 1-(Methoxypropoxy)- (3E)	0.9
3-Octanolacetat; 3,7-Dimethyl-	1.0
5-Hepten-2-on; 6-Methyl-	1.1
Benzoessäurehexylester	1.0
Bicyclo[2,2,1]heptan-2-olacetat; 1,7,7-Trimethyl-	0.8
Bicyclo[3,1,1]heptan; 6,6-Dimethyl-2-methylen-	0.5
Dipropylenglykol	-0.4
Essigsäurebenzylester	1.2
Essigsäure-n-butylester	0.6
Essigsäureethylester	0.5
Essigsäure-n-heptylester	1.0
Essigsäure-n-pentylester	-0.2
Heptansäure-2-propenylester	1.0
Hexansäuremethylester	0.7

Beispiel 2: Test von Mischungen/Akkorden gegen Heizölgeruch

[0079] Es werden 3 Mischungen (A-C) nach folgenden Rezepturen hergestellt:

Mischung A:

Name	Reduktionswert	Menge / g
2,2-Dimethylpropanal; 3-(4-Ethylphenyl)-	2.7	6,50
3-Buten-2-on; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclo-hexen-1-yl)- (2E)	3.4	10,00
Indeno[1,2-d]-1,3-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-Dimethyl-	2.7	7,00
Indeno[1,2-d]-1,3-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-	3.0	9,50
1,3-Dioxan; 2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-	2.5	8,00
4H-4a,9-Methanoazuleno[5,6-d]-1,3-dioxol; Octahydro-2,2,5,8,8,9a-hexamethyl-(4aR;5R;7aS;9R)	2.5	2,00

EP 1 884 555 A2

(fortgesetzt)

Name	Reduktionswert	Menge / g
5,9-Undecadienal; 2,6,10-Trimethyl- 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethanol	3.5	12,00 45,00

Mischung B:

Name	Reduktionswert	Menge / g
Phenylacetaldehyd	3.5	2,75
Cyclohexanon; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)- (L)	2.9	4,50
2-Hexenal (2E)	4.0	9,25
2(3H)-Furanon; 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-	3.9	16,00
2,6-Nonadienal (2E,6Z)	3.5	20,00
6-Octenal; 3,7-Dimethyl-	4.7	7,00
3-Buten-2-on; 3-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-	3.5	2,50
2-Buten-1-on; 1-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)- (E)	3.4	17,00
2-Butanon; 4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-	3.5	16,00
2-(2-Ethoxyethoxy)-ethanol		5,00

Mischung C:

Name	Reduktionswert	Menge / g
Pyridin; 2-(3-Phenylpropyl)-	3.3	16,50
2-Tridecenal (2E)	3.4	4,50
2(3H)-Furanon; 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-	3.9	16,00
2,6-Nonadienal (2E,6Z)	3.5	2,50
2,6-Octadienal; 3,7-Dimethyl- (2E)	3.8	4,00
2-Buten-1-on; 1-(2,6,6-Trimethyl-3-cyclohexen-1-yl)- (E)	4.2	15,00
6-Octen-3-on; 2,4,4,7-Tetramethyl-	3.3	4,50
5,9-Undecadienal; 2,6,10-Trimethyl-	3.5	17,00
2-(2-Ethoxyethoxy)-ethanol		20,00

[0080] Die Mischungen A-C wurden im Vergleich zu 4.4a.5.9b-Tetrahydro-Indeno[1.2-d]-1.3-dioxin, 1-Methyl-4-(1-methylethenyl)-Cyclohexen und 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethanol nach dem o. g. Verfahren getestet. Die Mischungen haben die erwünschte Wirkung. Die Werte der Einzelsubstanzen konnten wiederholt werden.

Tabelle 4:

Ergebnisse der Tests mit den Mischungen	
NAME	Reduktionswert
MISCHUNG A	3.6
MISCHUNG B	4.1
MISCHUNG C	3.9
Indeno[1.2-d]-1.3-dioxin, 4.4a.5.9b-Tetrahydro-	3.2
Cyclohexen, 1-Methyl-4-(1-methylethenyl)-	0.5
2-(2-Ethoxyethoxy)-ethanol	0.2

[0081] Die Mischungen A-C wurden im Vergleich zu 4.4a.5.9b-Tetrahydro-Indeno[1.2-d]-1.3-dioxin, 1-Methyl-4-(1-methylethenyl)-Cyclohexen und 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethanol auch in einer Dosierung von 50 ppm in Heizöl getestet. Dazu wurden die Parfümierungen in dieser Dosierung in Heizöl eingerührt. Jeweils 10 g des so parfümierten Heizöls wurden in 30 ml Schraubgläser gefüllt. Die Proben wurden im Vergleich zu nicht parfümiertem Heizöl auf derselben

Skala bewertet, wie in dem o. g. Verfahren. Die Mischungen haben auch in diesem, der realen Anwendung der Produkte näheren, Test die erwünschte Wirkung. Da nur wenige Proben so verglichen wurden, wurden weder das persönliche Wohlbefinden noch die kognitiven Fähigkeiten der Prüfer beeinträchtigt. Die Effekte der Einzelsubstanzen konnten auch hier gefunden werden.

Tabelle 5:

Ergebnisse der Tests mit den Mischungen aus Heizöl direkt	
NAME	Reduktionswert
MISCHUNG A	3.5
MISCHUNG B	4.6
MISCHUNG C	4.0
Indeno[1.2-d]-1.3-dioxin, 4.4a.5.9b-Tetrahydro-	2.9
Cyclohexen, 1-Methyl-4-(1-methylethenyl)-	0.1
2-(2-Ethoxyethoxy)-ethanol	0.3

Patentansprüche

- Mineralöl, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mineralöl einen Anteil von 0,5 ppm bis 1,2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mineralöl, an einem oder mehreren Riechstoffen aufweist, die ausgewählt sind aus der Gruppe (A) bestehend aus
1,3-Dioxan; 2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-1,3-Dioxolan-2-essigsäureethylester; 2,4-Dimethyl-1,3-Oxathian; 2-Methyl-4-propyl- (Z)
1-Nonin; 1,1-Dimethoxy-1-Octanol
2(3H)-Furanon; 5-Hexyl-dihydro-2,2-Dimethylpropanal; 3-(4-Ethylphenyl)-2,4-Decadienal (2E,4E)
2,6-Nonadienal (2E,6Z)
2,6-Octadien-1-olformiat; 3,7-Dimethyl- (2E)
2-Buten-1-olacetat; 3-Methyl-2-Buten-1-on; 1-(2,6,6-Trimethyl-3-cyclohexen-1-yl)- (E)
2-Decenal (2E)
2H-Pyran; 2-Butyl-3,6-dihydro-4,6-dimethyl-2-Naphthalinol; 1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-2,6,6-trimethyl-2-Nonennitril (2E)
2-Tridecenal (2E)
2-Tridecennitril (2Z)
3,6-Nonadiennitril; 3,7-Dimethyl-3-Buten-2-on; 3-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 2,4,6-Trimethyl-3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 2,4-Dimethyl- (Z)
3-Hexen-1-ol (3E)
3-Hexen-1-ol (3Z)
3-Octanol; 3,7-Dimethyl-4-Decenal (4Z)
4H-4a,9-Methanoazuleno[5,6-d]-1,3-dioxol; Octahydro-2,2,5,8,8a-hexamethyl-9-Undecenal (9E)
9-Undecenal (9Z)
9-Undecenal; 2,6,10-Trimethyl-Benzaldehyd; 4-(1-Methylethyl)-Bicyclo[2,2,1]heptan-2-ol; 1,3,3-Trimethyl-Bicyclo[2,2,1]heptan-2-ol; 1,7,7-Trimethyl-Bicyclo[3,1,1]hept-2-en; 2,6,6-Trimethyl-Buttersäurecyclohexylester
Buttersäureethylester
Buttersäureethylester; 2-Methyl-Chinolin; 6-(1-Methylpropyl)-Cyclohexanon; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)- (iso)
Decanal; 2-Methyl-Dodecanal
Essigsäure-2-propenylester; (Cyclohexyloxy)-Essigsäure-2-propenylester; 2-(3-Methylbutoxy)-Ethanthiosäure-S-[1-[2-(acetyloxy)ethyl]butyl]-ester
Heptansäureethylester
Hexanal
Hexanal; 3,5,5-Trimethyl-Nonanal
Octanal
Phenol; 2-Methoxy-4-(2-propenyl)-Phenylacetaldehyd
Phenylacetaldehyd; alpha-Methyl-Pyrazin; 2-Ethoxy-1-(1-methylethyl)-Pyridin; 2-(3-Phenylpropyl)-Pyridin; 4-(4,8-

Dimethyl-3,7-nonadienyl)-Undecanal

Undecanal; 2-Methyl-1,3,5-Trioxan; 2,4,6-Trimethyl-1-Butanolacetat; 3-Methyl-2(3H)-Furanon; 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-2(3H)-Furanon; Dihydro-5-pentyl-2,6-Octadien-1-ol; 3,7-Dimethyl- (2E)

2,6-Octadienal; 3,7-Dimethyl- (2E)

2-Buten-1-on; 1-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)- (E)

2-Hexenal (2E)

6-Octen-1-ol; 3,7-Dimethyl-6-Octenal; 3,7-Dimethyl-6-Octennitril; 3,7-Dimethyl-Acetaldehyd; [(3,7-Dimethyl-6-octenyl)oxy]-Benzaldehyd; 4-Methyl-Benzol; (2,2-Dimethoxyethyl)-Cyclohexanolacetat

Cyclohexanon; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)- (L)

Cyclohexanpropionsäure-2-propenylester

Decanal

Essigsäure-2-propenylester; Phenoxy-Ethanon; 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-2,3,8,8-tetramethyl-2-naphthalinyl)-Ethanon; 1-(2-Pyrazinyl)-Ethanon; 1-(4-Methylphenyl)-Heptanal

Thiobuttersäure-1-methylpropylester; 3-Methyl-2H-1,5-Benzodioxepin-3(4H)-on; 7-Methyl-2,6-Octadiennitril; 3,7-Dimethyl- (2Z)

2,6-Octadiennitril; 3,7-Dimethyl- (2E)

5-Heptenal; 2,6-Dimethyl-2(3H)-Furanon; 5-Butyl-tetrahydro-Buttersäureethylester; 3-Methyl-1,6-Octadien-3-ol; 3,7-Dimethyl-Pentansäureethylester; 2-Methyl-2-Propensäureethylester; 3-Phenyl- (E)

1,2,3,4,4a,9,10,10a-Octahydro-phenanthren-1-carbonsäure methylester; 7-Isopropyl-1,4a-dimethyl-1,3-Benzodioxolan-5-propanal; alpha-Methyl-1,3-Dioxolan-2-essigsäureethylester; 2-Methyl-10-Undecenal

1-Decanol

1H-4,7-Methanoinden-5-olpropionat; 3a,4,5,6,7,7a-Hexahydro-1-Hexanol; 3,5,5-Trimethyl-1-Octen-3-olacetat

2(3H)-Furanon; 5-Heptyl-dihydro-2,6-Octadien-1-olacetat; 3,7-Dimethyl- (2E)

2,6-Octadien-1-olacetat; 3,7-Dimethyl- (2Z)

2-Butanon; 4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-Cyclopenten-1-on; 3-Methyl-2-(2-pentenyl)- (Z) 2H-1-Benzopyran-2-on

2-Heptanol; 2,6-Dimethyl-2-Octanol; 2,6-Dimethyl-2-Octanon

2-Pentensäure; 2-Methyl-2-Phenylethanol

2-Propen-1-ol; 3-Phenyl- (E)

2-Propenal; 2-Methyl-3-phenyl- (E)

2-Propenal; 3-Phenyl- (E)

2-Propensäurephenylmethylester; 3-Phenyl-3-Buten-2-on; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)- (2E)

3-Buten-2-on; 4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 3-(4-Methyl-3-pentenyl)-3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-Cyclohexen-1-methanolacetat; alpha,alpha, 4-Trimethyl-

2-Octanol; 2,6-Dimethyl-4,7-Methano-1H-inden-2,5-dimethanol; Octahydro-5,9-Undecadienal; 2,6,10-Trimethyl-6-Octen-3-on; 2,4,4,7-Tetramethyl-7-Octen-2-ol; 2,6-Dimethyl-Benzoesäure-2-methylpropylester; 2-Hydroxy-Benzoesäure-3-methylbutylester

Benzoessäureethylester

Benzoessäuremethylester; 2-(Methylamino)-Benzoessäure-n-pentylester, 2-Hydroxy

Benzoessäure-n-propylester

Benzol; 1-(1,1-Dimethylethyl)-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitro-Benzol; 1,1'-Methylenbis-Benzol; 1,4-Dimethoxy-Bicyclo[2,2,1]heptan; 2,2-Dimethyl-3-methylen-Buttersäure-2-phenylethylester; 3-Methyl-Buttersäure-3-methylbutylester; 3-Methyl-Buttersäure-n-butylester

Buttersäureethylester; 3-Oxo-Cyclohexanethanolacetat

Cyclohexanol; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-Cyclohexanol; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-Cyclohexanolacetat; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-Cyclohexen; 1-Methyl-4-(1-methylethyliden)-Cyclopentanessigsäuremethylester; 3-Oxo-2-pentyl- (E)

Essigsäure-2-phenylethylester

Ethanon; 1-(2,3,4,7,8,8a-Hexahydro-3,6,8,8-tetramethyl-1 H-3a,7-methano azulen-5-yl)-Ethanon; 1-(2-Naphthalinyl)-Indeno[1,2-d]-1,3-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-Indeno[1,2-d]-1,3-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethyl-

Methanon; Diphenyl-Octansäureethylester

Phenylacetonnitril; alpha-Cyclohexyliden-Phenyllessigsäure-2-methylpropylester

Phenylmethanolacetat; alpha-Methyl-Propandisäurediethylester

Propionsäure-2-phenoxyethylester; 2-Methyl-Propionsäurehexylester; 2-Methyl-

2. Mineralöl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Riechstoffen der Gruppe (A)

a) 1 bis 1000 ppm, vorzugsweise 10 - 500 ppm, und besonders bevorzugt 30 - 300 ppm, bezogen auf das

EP 1 884 555 A2

gesamte Mineralöl beträgt, wenn das Mineralöl ein Heizöl, Diesel oder Benzin ist, und

b) 0,01-2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 2 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,2 - 2 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mineralöl beträgt, wenn das Mineralöl ein Schmieröl ist.

- 5 **3.** Mineralöl nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest einer der oder die Riechstoffe der Gruppe (A) ausgewählt ist aus der Gruppe (B), wobei die Gruppe (B) besteht aus:
1,3,5-Trioxan; 2,4,6-Trimethyl-1-Butanolacetat; 3-Methyl-2(3H)-Furanon; 4-Hydroxy-2,5-dimethyl-2(3H)-Furanon; Dihydro-5-pentyl-2,6-Octadien-1-ol; 3,7-Dimethyl- (2E)
2,6-Octadienal; 3,7-Dimethyl- (2E)
10 2-Buten-1-on; 1-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)- (E)
2-Hexenal (2E)
6-Octen-1-ol; 3,7-Dimethyl-6-Octenal; 3,7-Dimethyl-6-Octennitril; 3,7-Dimethyl-Acetaldehyd; [(3,7-Dimethyl-6-octenyl)oxy]-Benzaldehyd; 4-Methyl-Benzol; (2,2-Dimethoxyethyl)-Cyclohexanolacetat
Cyclohexanon; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)- (L)
15 Cyclohexanpropionsäure-2-propenylester
Decanal
Essigsäure-2-propenylester; Phenoxy-Ethanon; 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-2,3,8,8-tetramethyl-2-naphthalinyl)-Ethanon; 1-(2-Pyrazinyl)-Ethanon; 1-(4-Methylphenyl)-Heptanal
Thiobuttersäure-1-methylpropylester; 3-Methyl-2H-1,5-Benzodioxepin-3(4H)-on; 7-Methyl-2,6-Octadiennitril; 3,7-Dimethyl- (2Z)
20 2,6-Octadiennitril; 3,7-Dimethyl- (2E)
5-Heptenal; 2,6-Dimethyl-2(3H)-Furanon; 5-Butyl-tetrahydro-Buttersäureethylester; 3-Methyl-1,6-Octadien-3-ol; 3,7-Dimethyl-Pentansäureethylester; 2-Methyl-2-Propensäureethylester; 3-Phenyl- (E).
- 25 **4.** Mineralöl nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest einer der Riechstoffe der Gruppe (A) ausgewählt ist aus der Gruppe (C) bestehend aus
1,3-Dioxan; 2,4,6-Trimethyl-4-phenyl-1,3-Dioxolan-2-essigsäureethylester; 2,4-Dimethyl-1,3-Oxathian; 2-Methyl-4-propyl- (Z)
1-Nonin; 1,1-Dimethoxy-1-Octanol
30 2(3H)-Furanon; 5-Hexyl-dihydro-2,2-Dimethylpropanal; 3-(4-Ethylphenyl)-2,4-Decadienal (2E,4E)
2,6-Nonadienal (2E,6Z)
2,6-Octadien-1-olformiat; 3,7-Dimethyl- (2E)
2-Buten-1-olacetat; 3-Methyl-2-Buten-1-on; 1-(2,6,6-Trimethyl-3-cyclohexen-1-yl)- (E)
2-Decenal (2E)
35 2H-Pyran; 2-Butyl-3,6-dihydro-4,6-dimethyl-2-Naphthalinol; 1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-2,6,6-trimethyl-2-Nonennitril (2E)
2-Tridecenal (2E)
2-Tridecennitril (2Z)
3,6-Nonadiennitril; 3,7-Dimethyl-3-Buten-2-on; 3-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 2,4,6-Trimethyl-3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 2,4-Dimethyl- (Z)
40 3-Hexen-1-ol (3E)
3-Hexen-1-ol (3Z) 3-Octanol; 3,7-Dimethyl-4-Decenal (4Z)
4H-4a,9-Methanoazuleno[5,6-d]-1,3-dioxol; Octahydro-2,2,5,8,8,9a-hexamethyl-9-Undecenal (9E)
9-Undecenal (9Z)
45 9-Undecenal; 2,6,10-Trimethyl-Benzaldehyd; 4-(1-Methylethyl)-Bicyclo[2,2,1]heptan-2-ol; 1,3,3-Trimethyl-Bicyclo[2,2,1]heptan-2-ol; 1,7,7-Trimethyl-Bicyclo[3,1,1]hept-2-en; 2,6,6-Trimethyl-Buttersäurecyclohexylester
Buttersäureethylester
Buttersäureethylester; 2-Methyl-Chinolin; 6-(1-Methylpropyl)-Cyclohexanon; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)- (iso)
Decanal; 2-Methyl-Dodecanal
50 Essigsäure-2-propenylester; (Cyclohexyloxy)-Essigsäure-2-propenylester; 2-(3-Methylbutoxy)-Ethanthiosäure-S-[1-[2-(acetyloxy)ethyl]butyl]-ester
Heptansäureethylester
Hexanal
Hexanal; 3,5,5-Trimethyl-Nonanal
55 Octanal
Phenol; 2-Methoxy-4-(2-propenyl)-Phenylacetaldehyd
Phenylacetaldehyd; alpha-Methyl-Pyrazin; 2-Ethoxy-1-(1-methylethyl)-Pyridin; 2-(3-Phenylpropyl)-Pyridin; 4-(4,8-Dimethyl-3,7-nonadienyl)-Undecanal

Undecanal; 2-Methyl-

5. Mineralöl nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest einer der Riechstoffe der Gruppe (A) ausgewählt ist aus der Gruppe (B) und zumindest einer der Riechstoffe der Gruppe (A) ausgewählt ist aus der Gruppe (C) und/oder zumindest einer der Riechstoffe der Gruppe (A) ausgewählt ist aus der Gruppe (D), wobei die Gruppe (D) besteht aus
1,2,3,4,4a,9,10,10a-Octahydro-phenanthren-1-carbonsäure methylester; 7-Isopropyl-1,4a-dimethyl-1,3-Benzodioxolan-5-propanal; alpha-Methyl-1,3-Dioxolan-2-essigsäureethylester; 2-Methyl-10-Undecenal
1-Decanol
1H-4,7-Methanoinden-5-olpropionat; 3a,4,5,6,7,7a-Hexahydro-1-Hexanol; 3,5,5-Trimethyl-1-Octen-3-olacetat
2(3H)-Furanon; 5-Heptyl-dihydro-2,6-Octadien-1-olacetat; 3,7-Dimethyl- (2E)
2,6-Octadien-1-olacetat; 3,7-Dimethyl- (2Z)
2-Butanon; 4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-Cyclopenten-1-on; 3-Methyl-2-(2-pentenyl)- (Z)
2H-1-Benzopyran-2-on
2-Heptanol; 2,6-Dimethyl-2-Octanol; 2,6-Dimethyl-2-Octanon
2-Pentensäure; 2-Methyl-2-Phenylethanol
2-Propen-1-ol; 3-Phenyl- (E)
2-Propenal; 2-Methyl-3-phenyl- (E)
2-Propenal; 3-Phenyl- (E)
2-Propensäurephenylmethylester; 3-Phenyl-3-Buten-2-on; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)- (2E)
3-Buten-2-on; 4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 3-(4-Methyl-3-pentenyl)-3-Cyclohexen-1-carbaldehyd; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-Cyclohexen-1-methanolacetat; alpha,alpha, 4-Trimethyl-2-Octanol; 2,6-Dimethyl-4,7-Methano-1H-inden-2,5-dimethanol; Octahydro-5,9-Undecadienal; 2,6,10-Trimethyl-6-Octen-3-on; 2,4,4,7-Tetramethyl-7-Octen-2-ol; 2,6-Dimethyl-Benzoesäure-2-methylpropylester; 2-Hydroxy-Benzoesäure-3-methylbutylester
Benzoesäureethylester
Benzoesäuremethylester; 2-(Methylamino)-Benzoesäure-n-pentylester, 2-Hydroxy
Benzoesäure-n-propylester
Benzol; 1-(1,1-Dimethylethyl)-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitro-Benzol; 1,1'-Methylenbis-Benzol; 1,4-Dimethoxy-Bicyclo[2,2,1]heptan; 2,2-Dimethyl-3-methylen-Buttersäure-2-phenylethylester; 3-Methyl-Buttersäure-3-methylbutylester; 3-Methyl-Buttersäure-n-butylester
Buttersäureethylester; 3-Oxo-Cyclohexanethanolacetat
Cyclohexanol; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-Cyclohexanol; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-Cyclohexanolacetat; 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-Cyclohexen; 1-Methyl-4-(1-methylethyliden)-Cyclopentanessigsäuremethylester; 3-Oxo-2-pentyl- (E)
Essigsäure-2-phenylethylester
Ethanon; 1-(2,3,4,7,8,8a-Hexahydro-3,6,8,8-tetramethyl-1H-3a,7-methano azulen-5-yl)-Ethanon; 1-(2-Naphthalinyl)-Indeno[1,2-d]-1,3-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-Indeno[1,2-d]-1,3-dioxin; 4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethyl-Methanon; Diphenyl-Octansäureethylester
Phenylacetonitril; alpha-Cyclohexyliden-Phenyllessigsäure-2-methylpropylester
Phenylmethanolacetat; alpha-Methyl-Propandisäurediethylester
Propionsäure-2-phenoxyethylester; 2-Methyl-Propionsäurehexylester; 2-Methyl-
6. Mineralöl nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest einer der Riechstoffe der Gruppe (A) ausgewählt ist aus der Gruppe (B) und zumindest einer der Riechstoffe der Gruppe (A) ausgewählt ist aus der Gruppe (C) und zumindest einer der Riechstoffe der Gruppe (A) ausgewählt ist aus der Gruppe (D).
7. Mineralöl nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mineralöl neben dem oder den Riechstoff(en) der Gruppe (A) zumindest einen Additivbestandteil umfasst, der ausgewählt ist aus: einem Fließverbesserer, einem Filtrierbarkeitsverbesserer, einem Metalldeaktivator, einem Antioxidans, einem Korrosionsinhibitor, einem Schaumverhinderer, einem Zündbeschleuniger, einem Detergens, einem partikelreduzierenden Stoff, einem Stabilisator, einem Antiklopfmittel, einem Zusatz gegen Vergaservereisung, einem Rückstandsumwandler, einem Anti-Smoke, einem Biozid, einem Schmierfähigkeitsverbesserer, einem Leitfähigkeitsverbesserer, einem Mittel zum Verschleißschutz, einem Farbstoff, einem Farbstabilisator, und einem Viskositätsverbesserer.
8. Mineralöl nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mineralöl einen Anteil von 90 Gew.-%, vorzugsweise 95 - 99,9 Gew.-%, eines Heizöls EL nach DIN 51603, eines Heizöls nach DIN 51601 Teil 1 und/oder eines Dieselkraftstoffs nach DIN EN 590 aufweist.

EP 1 884 555 A2

9. Additiv zum Beduften eines Mineralöls, umfassend einen Gehalt an Riechstoffen, wobei das Additiv einen oder mehrere Riechstoffe der Gruppe (A) in einem Anteil von zumindest 55 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse an Riechstoffen umfasst.

10. Additiv nach Anspruch 9, wobei einer oder mehrere der Riechstoffe der Gruppe (A) ausgewählt sind aus der Gruppe (B), und vorzugsweise ferner einer oder mehrere der Riechstoffe der Gruppe (A) ausgewählt ist aus der Gruppe (C) und/oder der Gruppe (D).

11. Verwendung eines Riechstoffs ausgewählt aus der Gruppe (A), vorzugsweise der Gruppe (B),

- zum Verringern, Maskieren oder Unterdrücken des Schlechtgeruchs eines Mineralöls, oder
- zum Herstellen eines Additivs zum Verringern, Maskieren oder Unterdrücken des Schlechtgeruchs eines Mineralöls.

12. Verwendung einer Mischung enthaltend einen Riechstoff der Gruppe (B) und einen Riechstoff der Gruppe (C) und/oder einen Riechstoff der Gruppe (D)

- zum Verringern, Maskieren oder Unterdrücken des Schlechtgeruchs eines Mineralöls oder
- zum Herstellen eines Additivs zum Verringern, Maskieren oder Unterdrücken des Schlechtgeruchs eines Mineralöls.

13. Verwendung eines Additivs nach einem der Ansprüche 9 oder 10 zum Verringern, Maskieren oder Unterdrücken des Schlechtgeruchs eines Mineralöls.

14. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, wobei der Schlechtgeruch des Mineralöls der Schlechtgeruch eines Heizöls EL nach DIN 51603, eines Heizöls nach DIN 51601 Teil 1 und/oder eines Dieselmotorkraftstoffs nach DIN EN 590 ist.

15. Verfahren zum Verringern, Maskieren oder Unterdrücken des Schlechtgeruchs eines Mineralöls, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen eines zu behandelnden Mineralöls, und
- b) Zugabe eines Additivs nach Anspruch 9 oder 10 zum Mineralöl, bis eine gewünschte Verringerung, Maskierung oder Unterdrückung des Schlechtgeruchs erreicht ist.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- JP 55104393 A [0016]
- JP 59185813 A [0017]
- CN 1049176 [0018]
- JP 53081634 A [0019]
- EP 0134014 A [0020]
- DE 1037668 [0021]
- EP 1591514 A [0022]
- US 4451266 A [0023]
- US 4353710 A [0024]
- WO 9118961 A [0025]
- GB 10772 A [0026]
- GB 1385199 A [0027]
- US 5538719 A [0040]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **S. ARCTANDER.** Perfume and Flavor Chemicals. 1969, vol. I und II [0053]
- **K. BAUER ; D. GARBE ; H. SURBURG.** Common Fragrance and Flavor Materials. Wiley-VCH, 2001 [0053]