



(19) **UA** (11) **73 630** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 10L 1/00**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2003076817, 19.12.2001

(24) Дата начала действия патента: 15.08.2005

(30) Приоритет: 20.12.2000 DE 100 63 955.0

(46) Дата публикации: 15.08.2005

(86) Заявка РСТ:
РСТ/EP01/15044, 20011219

(72) Изобретатель:

Вамвакарис Христос, DE,
Шнайдер Патрик, DE,
Вагенбласт Герхард, DE,
Мергер Роланд, DE,
Кре Клаудиа, DE

(73) Патентовладелец:

БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE

(54) СПОСОБ МАРКИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

(57) Реферат:

Изобретение касается способа маркирования углеводородов с помощью добавки по меньшей мере одного маркировочного вещества (далее - первичное маркировочное вещество), который отличается тем, что к углеводородам добавляют еще по меньшей мере одно другое маркировочное вещество (вторичное маркировочное вещество), что в условиях удаления по меньшей мере одного первичного маркировочного вещества неспособная целиком удаляться из углеводородов. Далее изобретение касается углеводородов, которые маркированы способом

изобретения, и растворов для маркирования углеводородов, которые содержат по меньшей мере одно первичное маркировочное вещество и по меньшей мере одно вторичное маркировочное вещество соответственно способу изобретения, а также, необязательно, другие добавки.

Официальный бюллетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2005, N 8, 15.08.2005. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **73 630** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 10L 1/00**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2003076817, 19.12.2001
(24) Effective date for property rights: 15.08.2005
(30) Priority: 20.12.2000 DE 100 63 955.0
(46) Publication date: 15.08.2005
(86) PCT application:
PCT/EP01/15044, 20011219

(72) Inventor:
Vamvakaris Christos, DE,
Schneider Patrick, DE,
Vagenblast Gerhard, DE,
Merger Roland, DE,
Kre Claudia, DE
(73) Proprietor:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, DE

(54) **a method for the marking of hydrocarbons**

(57) Abstract:

The invention relates to a method for the marking of hydrocarbons, by addition of at least one first marking agent(subsequently referred to as first marking agent), characterized in that, in addition, at least one further second marking agent is added to the hydrocarbon, which, under conditions for removal of the first marking agent, is not completely removable from the hydrocarbon. The invention further relates to hydrocarbons which are to be marked by said

method, solutions for marking hydrocarbons, containing at least one first marking agent and at least one second marking agent as defined by the method according to the invention and optionally containing further additives.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2005, N 8, 15.08.2005. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **73 630** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 10L 1/00**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2003076817, 19.12.2001

(24) Дата набуття чинності: 15.08.2005

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 20.12.2000 DE 100 63 955.0

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.08.2005

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору РСТ:
PCT/EP01/15044, 20011219

(72) Винахідник(и):

Вамвакаріс Хрістос , DE,
Шнайдер Патрік , DE,
Вагенбласт Герхард , DE,
Мергер Роланд , DE,
Кре Клаудіа , DE

(73) Власник(и):

БАСФ АКЦІЕНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE

(54) СПОСІБ МАРКУВАННЯ ВУГЛЕВОДНІВ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу маркування вуглеводнів за допомогою добавки щонайменше однієї маркувальної речовини (далі - первинна маркувальна речовина), який відрізняється тим, що до вуглеводнів додають ще щонайменше одну іншу маркувальну речовину (вторинна маркувальна речовина), що при умовах видалення щонайменше однієї первинної маркувальної

речовини нездатна цілком видалятися з вуглеводнів. Далі винахід стосується вуглеводнів, що марковані способом винаходу, і розчинів для маркування вуглеводнів, що містять щонайменше одну первинну маркувальну речовину і щонайменше одну вторинну маркувальну речовину відповідно до способу винаходу, а також, необов'язково, інші добавки.

Опис винаходу

Винахід стосується способу маркування вуглеводнів за допомогою добавки, щонайменше, однієї маркувальної речовини (далі називається первинною маркувальною речовиною), який відрізняється тим, що до вуглеводнів додають ще, щонайменше, одну другу маркувальну речовину (вторинну маркувальну речовину), що в умовах видалення щонайменше однієї первинної маркувальної речовини не може цілком бути видалена з вуглеводнів.

Далі винахід стосується вуглеводнів, що марковані відповідно до цього способу, а також розчинів для маркування вуглеводнів, що містять, щонайменше, одну первинну маркувальну речовину і, щонайменше, одну вторинну маркувальну речовину відповідно до способу винаходу, а також, у разі потреби, інші добавки.

Маркування вуглеводнів, наприклад, продуктів переробки сирової нафти, як правило, проводять з розуміння податкового контролю, тому що той самий продукт, у залежності від цілі застосування, може обкладатися різними податками. Як правило, мазут піддають маркуванню, тому що він підлягає більш низькому податковому обкладанню, ніж ідентичне за своїм складом дизельне паливо. У тій мірі, у якій ціни на мазут і дизельне паливо відрізняються одна від одної, росте матеріальна зацікавленість нелегальним шляхом розбавляти дизельне паливо мазутом або застосовувати мазут після видалення маркувальної речовини як дизельне паливо.

Для маркування вуглеводнів, зокрема, мінеральних масел, пропонуються різні способи маркування, а також маркувальні речовини і їхні суміші.

Так наприклад, придатні для вуглеводнів, відповідно мінеральних масел, здатні до кислотної екстракції маркувальні речовини описані в публікаціях EP 0519270, EP 0679710, EP 0803563, EP 0989164, WO 94/11466, WO 95/07460, WO 95/17483 і US 4,209,302, поряд з цим барвники, що екстрагуються кислотами, які також можуть застосовуватися як маркувальні речовини, описані в німецькій заявці 2 129 590.

Здатні до лужної екстракції маркувальні речовини описані в публікаціях US 3,764,273, US 5,252,106, EP 0509818, WO 94/21752 і WO 95/10581.

Визначення маркувальних речовин здійснюють, як правило, візуально за рахунок їхньої концентрації в екстракті і/або за рахунок їхньої реакції взаємодії з підходящими реагентами з утворенням кольорових продуктів реакції.

У публікаціях WO 94/02570, WO 99/56125, WO 99/558051, US 5,525,516 і US 5,710,046 описані способи маркування вуглеводнів, відповідно, мінеральних масел маркувальними речовинами, що абсорбують, відповідно, флуоресціюють в інфрачервоному діапазоні і внаслідок цього можуть бути визначені.

Серйозний недолік способів маркування, при яких детектування маркувальної речовини зв'язано зі стадією екстракції, полягає в тому, що саме такий спосіб екстракції дозволяє нелегальне видалення маркувальної речовини третіми особами.

Задачею винаходу є розробка способу маркування вуглеводнів, що також після видалення первинного маркувальної речовини забезпечує доказ маркування, що мав місце, і/або робить економічно не вигідним видалення маркування.

У відповідність з цим був розроблений вищеописаний спосіб маркування.

Зокрема, в способі відповідно до винаходу застосовують щонайменше одну вторинну маркувальну речовину максимум абсорбції якої лежить нижче довжини хвиль з 500нм. Вторинні маркувальні речовини з такою абсорбцією в більшості вуглеводнів, зокрема, у мінеральних маслах, ледь або взагалі не можна візуально розпізнати, особливо тоді, коли вони додаються в звичайних кількостях.

Під вуглеводнями в способі винаходу варто розуміти в загальному випадку продукти, що утворюються при переробці сирової нафти. Такими продуктами є, наприклад, пропан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан, ізооктан, бензол, толуол, ксилол, етилбензол, тетралін, декалін або диметилнафталін. Зокрема, це мінеральні олії, наприклад, такі палива, як бензин, гас або дизельне паливо, або такі масла, як мазут або масло для двигунів.

Далі під такими продуктами варто розуміти продукти, що утворюються при обробці певних видів рослин, наприклад, рапсу або соняшника. Такі продукти відомі також під назвою „біо-дизель”.

Вуглеводні при нормальних умовах у загальному випадку існують в рідкому або газоподібному стані. Газоподібні вуглеводні, такі, як пропан або бутан, при цьому можуть бути переведені в рідку форму, наприклад, зрідженням.

Слід зазначити, що такі вуглеводні часто додатково пофарбовані (розчинниками -) барвниками. Це використовують, наприклад, в області мінеральних масел для безпосереднього візуального розпізнавання, від якого виробника одержаний відповідний продукт мінерального масла або якій податковій вимозі він підлягає. Подібне колірне розпізнавання не можна розуміти як маркування в змісті даного винаходу. І навпаки як маркувальні речовини застосовуються звичайно речовини, що візуально безпосередньо не розпізнаються, а детектуються тільки специфічним способом розпізнавання. Такі маркувальні речовини можуть, щоправда, бути також забарвлені однак унаслідок своєї в більшості випадків малої концентрації у вуглеводнях перекриваються або унаслідок власного кольору вуглеводнів, або їх забарвлення завдяки (розчинника)-барвника.

Властивість вторинної маркувальної речовини полягає в тому, що „в умовах видалення щонайменше однієї первинної маркувальної речовини вона не може цілком бути видалена з вуглеводнів” означає те, що після видалення першої маркувальної речовини у вуглеводні завжди мається розпізнавана залишкова концентрація вторинної маркувальної речовини. Звичайно ця залишкова концентрація повинна складати щонайменше 25% вихідної концентрації, щоб при відповідно низькій концентрації вторинної маркувальної речовини після

видалення первинної маркувальної речовини ще можна було забезпечити її надійне розпізнавання. В окремому випадку ця мінімальна концентрація може також бути зменшена. Це має місце, наприклад, тоді, коли для відповідної вторинної маркувальної речовини мається в розпорядженні особливо чутливий спосіб розпізнавання.

Під „видаленням” первинної маркувальної речовини розуміється будь-який хімічний і/або фізичний процес, що приводить до повного або майже повного усунення первинної маркувальної речовини. Такими процесами можуть бути видалення первинної маркувальної речовини за допомогою хроматографії, екстракції різними розчинниками, способу перегонки, фільтрації з застосуванням матеріалів, що адсорбують такі первинні маркувальні речовини, окисне або відновне руйнування, а також фотолітичне розкладання первинної маркувальної речовини, у випадку необхідності, при сприянні окисних засобів, таких, як кисень (повітря). Також первинна маркувальна речовина може бути перед цим переведене в похідне, яке видаляється з вуглеводню за допомогою механічних або хімічних процесів.

Відповідно до винаходу при вищезгаданих хімічних і/або фізичних процесах видалення первинної маркувальної речовини вторинна маркувальна речовина повинна бути присутня в достатній для її розпізнавання кількості.

Поняття „повне або майже повне усунення” варто розуміти таким чином, що первинна маркувальна речовина більше не розпізнається у вуглеводні візуально, що, однак, мало місце перед його усуненням, що первинна маркувальна речовина більше не може бути визначена за допомогою оптичних методів детекції, наприклад, флуоресцентної детекції, що, однак, мало місце до цього, або ж що доказ присутності цієї маркувальної речовини у рамках призначеного для цього способу екстракції і, у разі потреби, дериватизації більше не можливо, що, однак, мало місце до цього.

Одна переважна форма способу винаходу полягає в тому, що, щонайменше, одна первинна маркувальна речовина може бути вилучена при кислотних і лужних умовах і, щонайменше, одна вторинна маркувальна речовина відповідно при кислотних або лужних умовах цілком не може бути вилучене або ж, щонайменше, одна вторинна маркувальна речовина не може бути цілком вилучене з вуглеводнів ні при кислотних, ні при лужних умовах.

Якщо в рамках цієї переважної форми виконання способу первинна маркувальна речовина може видалятися при кислотних умовах, то у відповідності з цим вторинна маркувальна речовина як при кислотних, так і при лужних умовах не може видалятися цілком. В останньому випадку марковані відповідно до винаходу вуглеводні не можуть бути цілком очищені також і при комбінації кислотної і наступної лужної обробки. Аналогічним чином це має силу тоді, коли первинна маркувальна речовина може бути вилучене при лужних умовах.

Під „кислотними” або „лужними” умовами тут варто розуміти, зокрема, вплив на мічені маркувальними речовинами вуглеводні за допомогою речовин з характером кислоти Бренстеда і/або Люїса, відповідно, з лужним характером.

Кислотними в цьому контексті речовинами є газоподібні галогеноводні, такі як хлороводень або бромоводень, і газоподібний сірководень, а також відповідні розчини, наприклад, у воді, спиртах і етерах, газоподібний діоксид сірки, і газоподібний або твердий триоксид сірки, а також відповідні розчини, наприклад, у воді, спиртах і етерах, вільні від розчинників сірчана, азотна або фосфорна кислота, а також відповідні розчини у воді, спиртах і етерах, амонієві солі, а також їх розчини, наприклад, у воді, спиртах і етерах, газоподібний або рідкий діоксид вуглецю, а також його розчини, наприклад, у воді і, у разі потреби, у спиртах і етерах і галогеніди металів кислоти Люїса, як наприклад, хлориди або броміди магнію, титану, заліза, міді, цинку, алюмінію або кремнію, а також у разі потреби, що відповідні розчини, наприклад, у воді, спиртах і етерах.

Під лужними речовинами в приведеному контексті варто розуміти, наприклад, гідроксиди, гідрокарбонати і карбонати лужних і лужноземельних металів і фосфати лужних металів, а також, у разі потреби, відповідні розчини, наприклад, у воді, спиртах і етерах, гідриди лужних і лужноземельних металів, аміак, первинні і вторинні і третинні аміни, а також, у разі потреби, відповідні розчини, наприклад, у воді, спиртах і етерах.

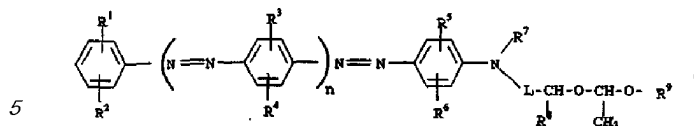
Під терміном „видаляють” при кислотних або лужних умовах варто розуміти те, що за допомогою впливу вищенаведених кислотних або лужних речовин первинна маркувальна речовина переводиться в таку форму, що дозволяє її повне або майже повне вилучення за допомогою хімічного і/або фізичного процесу. Те ж саме справедливо для здатності до видалення і нездатності до видалення вторинної маркувальної речовини.

Ще одна форма виконання способу винаходу полягає в тому, що щонайменше одна первинна маркувальна речовина здатна видалятися водним кислотним або водним лужним екстракційним агентом і, щонайменше, одна вторинна маркувальна речовина цілком не здатна до видалення водним кислотним або водним лужним екстракційним агентом або, щонайменше, одну вторинну маркувальну речовину цілком не можна видалити з вуглеводнів ні водним кислотним, ні водним лужним агентом.

Маркувальні речовини, що екстрагуються кислотами, які у рамках цієї форми виконання способу винаходу застосовуються в якості можливих первинних маркувальних речовин описані у вже приведених вище публікаціях EP 0519270, EP 0679710, EP 0803563, EP 0989164, WO 94/11466, WO 95/07460, WO 95/17483, US 4,209,302 і у німецькій заявці 2 129 590.

У нижчеподаних переліках маркувальні речовини, що екстрагуються кислотами, для збереження оглядовості позначення відповідних замісників беруться з приведених публікацій. Конкретні і переважні значення замісників можна довідатися з цих публікацій.

У якості маркувальних речовин, що екстрагуються кислотами, придатні:
з публікації EP 0519270 азосполуки формули



де n дорівнює нулеві або 1,

10 R¹, R², R³ і R⁵ однакові або різні і незалежно один від одного означають кожен водень, C₁-C₄алкіл, C₁-C₄алкокси, галоген або нітро,

R⁴ і R⁶ однакові або різні і незалежно один від одного означають водень, C₁-C₄алкіл, C₁-C₄алкокси, галоген, нітро або C₁-C₄алканоліаміно,

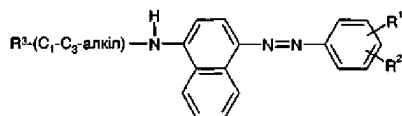
R⁷ означає C₁-C₄алкіл,

R⁸ означає водень або C₁-C₄алкіл,

15 R⁹ означає C₁-C₁₈алкіл або циклогексил і

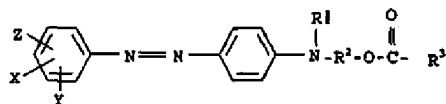
L означає C₁-C₃алкілен,

з публікації EP 0679710 азосполуки формули



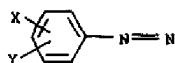
де R¹ і R² вибрані з групи, що включає водень, метил, етил, метокси, галоген, ціано і нітро і

25 R³ вибраний із групи, що включає метил, метокси, метоксиетокси і морфоліно, з публікації EP 0803563 азосполуки формули



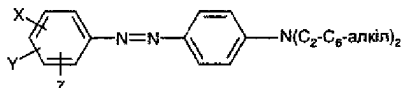
де R¹ означає C₁-C₃алкіл, R² означає C₁-C₃алкілен і R³ означає C₁-C₂алкіл, X і Y однакові або різні й вибрані з групи, що включає водень, C₁-C₃алкіл, C₁-C₃алкокси, галоген і нітро, і

Z означає водень або групу формули



де X і Y мають вищенаведене значення,

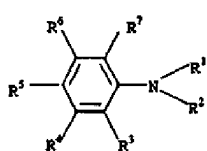
з публікації EP 0989164 азосполуки формули



де X і Y однакові або різні і вибрані кожний із групи, що включає водень, метил, етил, ізопропіл, бутіл, метокси, галоген і нітро, і

45 Z означає водень або аміно,

з публікації WO 94/11466 аніліни формули



де R¹ і R² незалежно один від одного означають кожен водень, C₁-C₁₈алкіл, що необов'язково заміщений або може бути перерваний від 1 до 3 атомами кисню для забезпечення етерної функції або 1 до 3

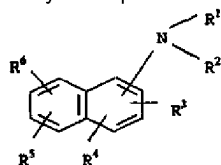
55 C₁-C₄-алкіліміногрупами, C₃-C₁₈-алкеніл, необов'язково заміщений феніл або R¹ і R² разом з атомом азоту з яким вони зв'язані означають 5- або 6-членний насичений гетероциклічний залишок, що може мати ще один гетероатом, або R¹ означає залишок формули OL¹ або NL¹L², де L¹ і L² незалежно один від одного означають водень, необов'язково заміщений C₁-C₁₈алкіл, C₃-C₁₈алкеніл або необов'язково заміщений феніл,

60 R³ і R⁷ незалежно один від одного означають водень, необов'язково заміщений C₁-C₁₈алкіл, C₂-C₁₈алкеніл, ціано, нітро, форміл, необов'язково заміщений C₂-C₄алканоліаміно, форміламіно, необов'язково заміщений C₂-C₄-алканоліаміно, бензоїламіно або утворюють залишок формули OL¹, CH₂COOL¹, NL¹L², SL¹ або SO₂NL¹L², де L¹ і L² мають вищенаведене значення, або разом з R² означають C₂-C₃алкілен, що необов'язково заміщений від одного до трьох разів метилом, або необов'язково заміщений фенілом C₂-C₃алкенілен,

65 R⁴ означає водень, необов'язково заміщений C₁-C₁₈алкіл, C₂-C₁₈алкеніл, нітро або залишок формули OL¹, NL¹L², COOL¹ або SO₂NL¹L², де L¹ і L² мають вищенаведене значення, і

R^5 і R^6 незалежно один від одного означають водень, необов'язково заміщений C_1 - C_{18} алкіл, C_2 - C_{18} алкеніл, необов'язково заміщений феніл, нітро, форміламіно, необов'язково заміщений C_2 - C_4 алканоліл, форміламіно, необов'язково заміщений C_2 - C_4 алканоліламіно, бензоїламіно або залишок формули OL^1 , NL^1L^2 , $SO_2NL^1L^2$, SO_2L^3 , COL^1 або $COOL^1$, де L^1 і L^2 мають вищенаведене значення і L^3 означає необов'язково заміщений C_1 - C_{18} алкіл, C_3 - C_{18} алкеніл або необов'язково заміщений феніл,

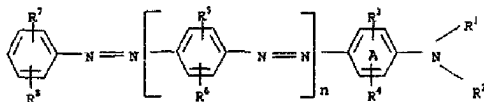
за умови, що щонайменше один із залишків R^3 , R^5 або R^7 означає водень, з публікації WO 95/07460 нафтіламіни формули



де R^1 і R^2 незалежно один від одного означають водень, C_1 - C_{18} алкіл, необов'язково заміщений і може бути перерваний від 1 до 3 атомами кисню для забезпечення етерної функції або від 1 до 3 C_1 - C_4 -алкіліміногрупами, C_5 - C_7 циклоалкіл, C_3 - C_{18} алкеніл, необов'язково заміщений феніл або R^1 і R^2 означають разом з атомом азоту до якого вони приєднані 5- або 6-членний насичений гетероциклічний залишок, що може мати ще один гетероатом, і

R^3 , R^4 , R^5 і R^6 означають незалежно один від одного водень, C_1 - C_8 алкіл, бензил, ціано, нітро, C_1 - C_4 алканоліл, C_1 - C_4 -алканоліламіно, бензоїламіно, гідроксисульфеніл і залишок формули OL^1 , $COOL^1$, NL^1L^2 або $CONL^1L^2$, де L^1 і L^2 означають водень, необов'язково заміщений C_1 - C_8 -алкіл, C_5 - C_7 -циклоалкіл або необов'язково заміщений феніл, або R^3 разом з R^2 означає C_3 -алкілен, що необов'язково заміщений гідроксилон, причому залишки NR^1R^2 і NL^1L^2 знаходяться в періположенні, R^1 і L^1 разом можуть означати ізопропіліден,

з публікації WO 95/17483 азобарвники формули



де кільце А може бути бензоанельованим, п дорівнює нулеві або 1,

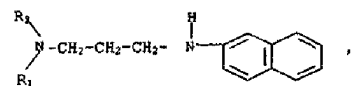
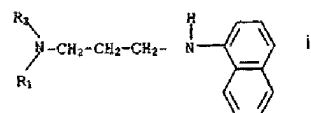
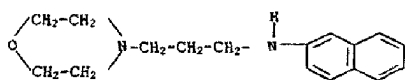
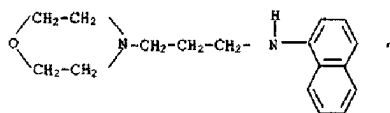
R^1 означає водень або C_1 - C_{15} алкіл, що може бути перерваний 1-4 атомами кисню в етеру,

R^2 означає C_1 - C_{15} алкіл, що може бути перерваний за допомогою 1-4 атомів кисню для забезпечення етеру, або залишок формули $L-NX^1X^2$, де L означає C_2 - C_8 алкілен і X^1 і X^2 незалежно один від одного означають C_1 - C_6 алкіл або разом із атомом азоту до якого вони приєднані означають 5- або 6-членний насичений гетероциклічний залишок, що може мати ще один атом кисню в кільці,

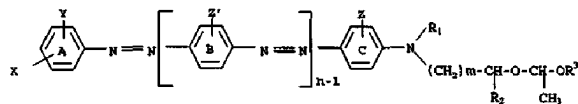
R^3 , R^4 , R^5 , R^6 і R^7 означають незалежно один від одного водень, C_1 - C_{15} алкіл або C_1 - C_{15} алкокси і

R_8 означає водень, C_1 - C_{15} алкіл, C_1 - C_{15} алкокси, ціано, нітро або залишок формули $COOX^3$, де X^3 означає водень, C_1 - C_{15} алкіл, що може бути перерваний 1-4 атомами кисню для забезпечення етерної функції, або залишок формули $L-NX^1X^2$, де L , X^1 і X^2 мають вищенаведене значення,

з публікації US 4,209,302 похідні нафтіламіну, вибрані з групи, що включає



де R_1 і R_2 можуть означати водень або алкіл з 1-20 атомами вуглецю, і з німецької заявки 2 129 590 азосполуки формули



де m означає ціле число від 1 до 3,

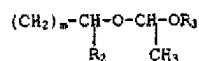
n означає число 1 або 2,

X означає атом водню або нітрогрупу,

Y означає атом водню або хлору, нітрогрупу, нижчу алкіл- або нижчу алкоксигрупу з 1-3 атомами вуглецю,

Z і Z' означають атом водню або хлору, нижчу алкіл- або нижчу алкоксигрупу з 1-3 атомами вуглецю і нижчу ациламіногрупу,

R₁ означає алкільну групу або групу



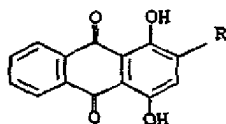
де

R₂ означає атом водню або нижчу алкільну групу з 1-3 атомами вуглецю і

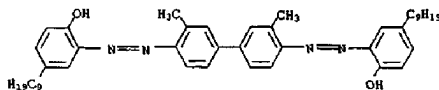
R₃ означає алкільну групу з 1-18 атомами вуглецю і циклоалкільну групу, причому ароматичні ядра A, B і C можуть мати ще інші водонерозчинні замісники. Здатні до лужної екстракції маркувальні речовини, що у рамках цієї форми виконання винаходу можуть знайти застосування як можливі первинні маркувальні речовини, описані у вищенаведених публікаціях US 3,764,273, US 5,252,106, EP 0509818, WO 94/21752 і WO 95/10581.

У нижчеподаному переліку здатних до лужної екстракції маркувальних речовин, для збереження оглядовості позначення відповідних замісників були перейняті з відповідних публікацій. Конкретні і переважні значення замісників можна довідатися з відповідних публікацій.

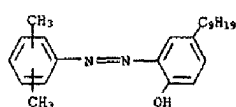
У якості здатних до лужної екстракції маркувальних речовин окремо придатні сполуки з публікації US 3,764,273, вибрані з групи, що включає хінізарини формули



в якій R означає алкільний залишок з 1-20 атомами вуглецю і фурфуріловий залишок, азобарвник формули



азобарвник формули

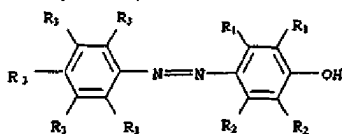


з публікації US 5,252,106 азосполуки формули



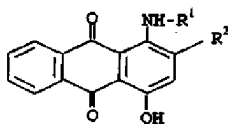
в якій залишки W вибрані з групи, що включає C₁-C₃-алкокси і водень, за умови, що щонайменше один залишок W означає C₁-C₃-алкокси, і залишки X і Y однакові і різні й вибрані з групи, що включає водень, алкіл, заміщений алкіл, алкеніл, заміщений алкеніл, арил, заміщений арил, конденсований арил, заміщений конденсований арил, галоген, нітро, ціано і алкокси,

з публікації EP 0509818 азосполуки формули



де групи R₁ і R₂ однакові і різні й означають водень або C₁-C₇-алкільну групу, причому щонайменше один залишок R₁ означає C₃-C₇-алкільну групу, і де групи R₃ однакові або різні й означають водень, нітро, хлор, бром, фтор, ціано, етил або метил, причому щонайменше один залишок R₃ вибраний із групи, що включає нітро, хлор, бром, фтор і ціано,

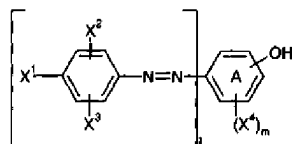
з публікації WO 94/21752 антрахінони формули



де R¹ означає водень, C₁-C₁₈алкіл, що необов'язково заміщений ціаногрупою, або феніл, необов'язково заміщений C₁-C₄-галкілом, гідроксилем або C₁-C₄-алкоксилем,

R² означає водень або залишок формули X-R³, де X означає кисень або сірку і R³ означає C₁-C₁₈алкіл, що необов'язково заміщений гідроксилем, ціано або фенілом і може бути перерваний 1-3 атомами кисню для забезпечення етерної функції або 1-3 N-(C₁-C₄-алкіл)іміногрупами, або феніл, що необов'язково заміщений C₁-C₄-алкілом, гідрокси, C₁-C₄-алкокси, (C₁-C₄-моно- або діалкілкарбамоїл)-C₁-C₄-алкокси або C₁-C₄-моно- або діалкілсульфамоїлом, причому алкільні групи можуть бути перервані за допомогою 1-3 атомів кисню в етерній функції, і

з публікації WO 95/10581 азобарвники формули



в якій кільце A може бути бензоанельованим і

l дорівнює 1 або 2,

m дорівнює 1-4,

X¹ означає водень, C₁-C₄алкіл, ціано, нітро або фенілазо, необов'язково заміщений один або два рази C₁-C₄-алкілом,

X² означає водень, C₁-C₄алкіл, ціано, нітро, C₁-C₄алкокси або C₁-C₁₆-алкоксикарбоніл,

X³ означає водень, C₁-C₄алкіл, ціано або C₁-C₁₆-алкоксикарбоніл і

X⁴ водень, гідрокси, C₁-C₈алкіл, що необов'язково заміщений фенілом, C₁-C₄алкокси, аміно, C₁-C₄діалкіламіно або C₁-C₁₆-моноалкіл-аміно, алкільний ланцюг якого може бути перерваний 1-3 атомами кисню для забезпечення етерної функції.

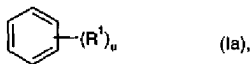
Якщо в рамках цієї переважної форми виконання способу винаходу первинна маркувальна речовина здатна до видалення за допомогою водних кислотних агентів екстракції, то у відповідності з цим вторинна маркувальна речовина не здатна до повного видалення за допомогою водних кислотних агентів екстракції або як за допомогою водних кислотних, так і водних лужних агентів екстракції. В останньому випадку мічені відповідно до винаходу вуглеводні не можуть бути звільнені від вторинної маркувальної речовини також і комбінацією водно-кисlotної і наступної водно-лужної екстракції. Аналогічна картина має місце тоді, коли первинна маркувальна речовина здатна до видалення водними лужними агентами екстракції.

Під „водним” (кислотним або лужним) агентом екстракції при цьому мається на увазі агент екстракції, що має більш високий вміст води, ніж сума звичайного (залишкового) вмісту води його компонентів.

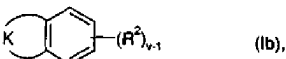
Особливо переважна форма виконання винаходу полягає в тому, що щонайменше одна вторинна маркувальна речовина не здатна до повного видалення з вуглеводнів ні при кислотних, ні при лужних умовах, відповідно, ні за допомогою водних кислотних, ні за допомогою водних лужних агентів екстракції.

У відповідності з вищевикладеним це означає, що мічені в такий спосіб вуглеводні не можуть бути звільнені від вторинної маркувальної речовини ні комбінацією кислотної і наступної лужної, ні комбінацією лужної і наступної кислотної обробки, відповідно, ні комбінацією водно-кисlotної і наступної водно-лужної, ні комбінацією водно-лужної і наступної водно-кисlotної екстракції.

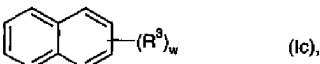
У способі винаходу й у кращих формах його виконання знаходять переважно застосування вторинні маркувальні речовини, що вибрані з групи, яка включає сполуки формули Ia



формули Ib



формули Ic



де замісники мають наступне значення

u, N і w означають ціле число 1, 2 або 3,

R¹, R² і R³ означають L, L-O-, L-O-C(O)-, R'₂N-C(O)-, R'-C(O)-, L-C(O)-O-, L-C(O)-NR', (L-C(O)-)₂N-, R'₂N-C(O)-NR'- або CN, причому в тому випадку, якщо u і w більше 1, і N дорівнює 3, залишки R¹ і R³,

відповідно, R^2 можуть бути однаковими або відмінними один від одного,

L означає C_1 - C_{20} алкіл, в якому CH_2 -групи можуть бути замінені атомами кисню за умови, що між такими, необов'язково наявними атомами кисню, а також між такими, необов'язково наявними атомами кисню і необов'язково зв'язаними з L гетероатомами знаходяться, щонайменше, два атоми вуглецю, і/або в якому не суміжні CH_2 -групи можуть бути замінені карбонільними групами за умови, що між такими необов'язково наявними карбонільними групами і необов'язково зв'язаними з L карбонільними групами знаходиться щонайменше одна CH - або CH_2 -група.

R' означає водень або L,

R^1 і R^2 , якщо вони зустрічаються більше одного разу в залишках R^1 , R^2 і/або R^3 , можуть бути однаковими або відрізнятися один від одного, і

K означає C_3 - C_5 алкілен, в якому CH_2 -група може бути замінена атомом кисню і/або в якому до двох не суміжних CH_2 -груп можуть бути замінені карбонільними групами.

Зокрема, застосовуються вторинні маркувальні речовини, що вибрані з групи, яка включає сполуки

вищенаведених формул Ia, Ib і Ic, в яких

u, v і w означають цілі числа 1 або 2,

R^1 , R^2 і R^3 означають L, L-O-, L-O-C(O)- або R'-C(O)-, причому в тому випадку, коли u і w дорівнюють 2, залишки R^1 і R^3 можуть бути однаковими або відрізнятися один від одного,

L означає C_1 - C_{10} алкіл, в якому CH_2 -групи можуть бути замінені атомами кисню за умови, що між такими, необов'язково наявними атомами кисню, а також між такими, необов'язково наявними атомами кисню і необов'язково зв'язаними з L гетероатомами знаходяться щонайменше два атоми вуглецю, і/або в якому не суміжні CH_2 -групи можуть бути замінені карбонільними групами з тією умовою, що між такими необов'язково присутніми карбонільними групами і необов'язково зв'язаними з L карбонільними групами знаходиться щонайменше одна CH - або CH_2 -група,

R' означає водень або L і

K означає C_3 - або C_4 -алкілен, в якому до двох не суміжних CH_2 -груп можуть бути замінені карбонільними групами.

В якості C_1 - C_{20} -алкілу для L варто привести лінійні або розгалужені алкільні ланцюги, наприклад, метил, етил, н-пропіл, ізо-пропіл, н-бутил, втор.-бутил, ізо-бутил, трет.-бутил, н-пентил, 1-метилбутил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, 2,2-диметилпропіл, 1-етилпропіл, н-гексил, 1,1-диметил пропіл, 1,2-диметилпропіл, 1-метилпентил, 2-метилпентил, 3-метилпентил, 4-метилпентил, 1,1-диметилбутил, 1,2-диметилбутил, 1,3-диметилбутил, 2,2-диметилбутил, 2,3-диметилбутил, 3,3-диметилбутил, 1-етилбутил, 2-етилбутил, 1,1,2-триметил пропіл, 1,2,2-триметилпропіл, 1-етил-1-метил пропіл, 1-етил-2-метилпропіл, н-гептил, н-октил, 2-етилгексил, н-ноніл, н-децил, н-ундецил, н-додецил, н-тридецил, н-тетрадецил, н-пентадецил, н-гексадецил, н-гептадецил, н-октадецил, н-нонадецил або н-ейкозил.

Для L в якості C_1 - C_{20} алкілу, в якому CH_2 -групи можуть бути замінені атомами кисню, придатні, наприклад, $-(CH_2-CH_2-O)_pH$, $-(CH_2-CH_2-O)_pCH_3$, $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_qH$ або $-(CH_2-CH(CH_3)-O)_rCH_3$, причому p приймає значення 1, 2, 3, 4, 5 або 6, q приймає значення 1, 2, 3, 4 або 5 і r приймає значення 1, 2, 3 або 4.

Для L в якості C_1 - C_{20} -алкільного залишки, в якому CH_2 -групи можуть бути замінені атомами кисню і карбонільними групами, придатні $-CH_2-O-C(O)-[(CH_2)_s]H$ і $-CH_2-C(O)-O-[(CH_2)_s]H$, де s є цілим числом від 1 до 17.

Під приведені останніми формули підпадають, наприклад, залишки

$-CH_2-O-C(O)-CH_3$ і $-CH_2-C(O)-O-CH_3$ (у кожному випадку s = 1), а також $-CH_2-O-C(O)-C_2H_5$ і $-CH_2-C(O)-O-C_2H_5$ (у кожному випадку s = 2).

Придатні зокрема для L C_1 - C_{10} -алкільні залишки вже приведені в переліку для C_1 - C_{20} -алкільних залишків.

Для K в якості C_3 - C_5 алкіленових залишків, в яких CH_2 -група може бути замінена атомом кисню і/або до двох не суміжних CH_2 -груп можуть бути замінені карбонільними групами, варто привести $-(CH_2)_3$ -, $-(CH_2)_4$ -, $-(CH_2)_5$ -, $-C(O)-O-C(O)-$ -, $-C(O)-CH_2-C(O)-$ -, $-C(O)-(CH_2)_2-C(O)-$ -, $-C(O)-(CH_2)_4$ -, $-C(O)-(CH_2)_3$ -, $-C(O)-(CH_2)_2$ -, $-C(O)-(CH_2)_3-C(O)-$ -, $-O-(CH_2)_2$ -, $-O-(CH_2)_3$ -, $-O-(CH_2)_4$ -, $-CH_2-O-CH_2$ -, $-CH_2-O-(CH_2)_2$ -, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$ -, $-CH_2-O-(CH_2)_3$ -, $-C(O)-O-CH_2-C(O)-$ -, $-C(O)-CH_2-O-CH_2-C(O)-$ або $-C(O)-O-(CH_2)_2-C(O)-$.

Особливо переважні для K C_3 - або C_4 -алкіленові залишки, що приведені у викладеному вище переліку.

Для маркування вуглеводнів застосовується, щонайменше, одну первинну і щонайменше одну вторинну маркувальну речовину або окремо або у формі розчинів. Взагалі для останньої форми вибирають при цьому загальну концентрацію маркувальної речовин від 20 до 80мас.%, у перерахуванні на розчин.

Маркувальні речовини можуть матися як компоненти в так званих "упакуваннях", тобто концентрованих розчинах барвників і/або маркувальних речовин, що використовуються для фарбування і/або маркування. У смислі даного винаходу в такому упакуванні поряд з маркувальною речовиною, тобто первинною маркувальною речовиною, барвником і розчинником міститься ще щонайменше одна вторинна маркувальна речовина як додатковий компонент. Упакування звичайно містять від 10 до 20мас. % первинної маркувальної речовини, від 5 до 25мас. % вторинної маркувальної речовини, від 10 до 20мас. % (розчину-)барвника і, до 100мас. %, розчинника.

Зазначені для розчинів і упакувань значення концентрації звичайно дотримуються. Однак, у залежності від хімічної природи конкретних компонентів верхні і нижні границі для барвників і маркувальних речовин можуть бути перевищені, відповідно, зменшені. Природно може мати місце такий випадок, коли для частини компонентів повинні встановлюватися більш низькі значення, відповідно, для компонентів, що залишилися, можуть встановлюватися більш високі значення. Точна установка складів може легко визначатися фахівцем у даній

області на основі звичайних дослідів.

Як розчинники придатні органічні розчинники. Переважно придатні ароматичні вуглеводні, такі, як толуол, ксилол, додецилбензол, діізопропілнафталін або суміш вищих ароматів, що відома на ринку під назвою ShellSol[®]RAB (фірми Шелл).

Можуть також застосовуватися ще й інші розчинники, наприклад, спирти, такі, як метанол, етанол, пропанол, ізопропанол, бутанол, ізобутанол, пентанол, гексанол, гептанол, октанол, 2-етилгексанол або циклогексанол, гліколи, такі як бутиленгліколь або метилпропіленгліколь, аміни, такі як триетиламін, діізооктиламін, дициклогексиламін, анілін, N-метиланілін, N,N-диметиланілін, толуїдин або ксилідин, алканоаміни, такі як 3-(2-метоксиетокси)пропіламін, о-крезол, м-крезол, п-крезол, кетони, такі як диетилкетон або циклогексанон, лактони, такі як γ -бутиролактон, карбонати, такі як етиленкарбонат або пропіленкарбонат, феноли, такі як трет.-бутилфенол або нонілфенол, естери, такі як метиловий естер фталової кислоти, етиловий естер фталової кислоти, (2-етилгексиловий) естер фталової кислоти, етиловий естер оцтової кислоти, бутиловий естер оцтової кислоти або циклогексиловий естер оцтової кислоти, аміді, такі як N,N-диметилформамід, N,N-диетилацетамід або N-метилпіролідінон або їх суміші.

Мічені вуглеводні переважно містять від 5 до 1000м.ч., зокрема, від 10 до 1000м.ч., у перерахуванні на загальну кількість, первинних і вторинних маркувальних речовин. Особливо переважний вміст від 10 до 500м.ч., зокрема, від 50 до 100м.ч.

У рамках даного винаходу заявляються також і вуглеводні, що маркіровані способом винаходу і його кращих формах здійснення.

Об'єктом винаходу є також розчини для маркірування вуглеводнів, що містять щонайменше одну первинну маркувальну речовину і щонайменше одну вторинну маркувальну речовину відповідно до способу винаходу, а також, у разі потреби, інші добавки.

Такі розчини, зокрема, для маркірування вуглеводнів, вже описані вище, причому тут немає мови про інші добавки.

Під такими розчинами варто розуміти також і вищенаведені упакування, причому під іншими добавками варто розуміти добавки, що звичайно входять до складу цих упакувань барвника.

Приведені вище як приклади розчинники не слід розуміти як інші добавки, а тільки як додаткові розчинники.

Як інші добавки в таких розчинах варто назвати, наприклад, денатуруючі агенти, паливні присадки, спеціальні стабілізатори, наприклад, диспергатори, що перешкоджають коагуляції при низьких температурах і т.і.

Приклади

А) Іспит потенційних вторинних маркувальних речовин

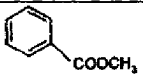
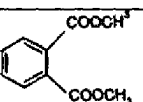
Речовини, що відповідають вищенаведеним формулам Ia, Ib або Ic, випробують як можливі вторинні маркувальні речовини для вуглеводнів.

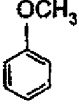
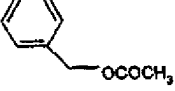
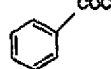
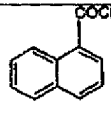
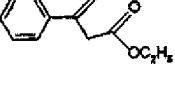
Для цієї цілі одержують розчини речовин у концентрації 10мг на кг, тобто в концентрації 10м.ч. у ShellSol[®]RAB (фірми Шелл) і досліджують за допомогою хроматографії ВЕРХ і ультрафіолетового детектування ("нульова проба"). Це служить, з одного боку, для відповіді на питання, чи заважає визначенню відповідної речовини посередництво ультрафіолетового детектування компоненти вуглеводню і, з іншого боку, чи забезпечують відповідні речовини достатню ультрафіолетову абсорбцію.

Далі проводять вимірювання проб міченого вуглеводню, що до цього оброблений за допомогою 50%-й водною сірчаної кислоти ("кислотна екстрак."), відповідно, за допомогою 10%-го водного натрієвого лугу ("лужна екстрак."). Цим визначається, чи екстрагована вторинна маркувальна речовину при водно-кислотних, відповідно, водно-лужних умовах з вуглеводню і, у разі потреби, скільки маркувальної речовини ще в ньому залишилося.

Отримана для речовин при відповідній довжині хвилі λ (у нм) ультрафіолетова абсорбція, відповідно, поверхня сигналу ("SF") у мульті-вольт/сек. приведені в нижченаведеній таблиці 1.

Таблиця 1

Речовина	Формула речовини	I	SF нульова проба	SF кисл. екстр.	SF лужна екстр.
метилбензолат		230	237	168	13
диметилфталат		230	119	114	13

анізол (метоксибензол)		275	36	35	36
бензонітрил		230	289	272	260
бензилацетат (бензиловий естер оцтової кислоти)		205	154	108	<10
ацетофенон		255	182	166	178
1-ацетилнафталін		230	325	305	321
етилбензолацетат (етиловий естер бензоїлоцтової кислоти)		247	47	47	9
4-метоксиацетофенон		279	259	225	248
1,3-індандіон		255	73	106	<10

Принципово всі приведені в таблиці 1 речовини при відповідних умовах, тобто після кислотної або лужної або після кислотної, комбінованої з лужною екстракції, придатні в якості вторинної маркувальної речовини тому що можуть чітко розпізнаватися поруч зі складовими частинами дизельного палива.

У випадку 1,3-індандіону внаслідок його дуже малої утримуючої здатності і несприятливої пікової форми не було можливості точного визначення концентрації. Цим можна було пояснити, чому поверхня сигналу кислотно екстрагованої проби вище, ніж нульової проби.

Для мічених анізолом, бензилацетатом і етилбензоїлацетатом проб вуглеводню необхідно виходити з того, що, настає коелювання з компонентами, яке обумовлено високою гідрофобністю цих речовин.

Інші речовини відрізняються не тільки придатними хроматографічними властивостями, але і крім того, вони дуже сприйнятливі до детекції. Це особливо має місце для ацетофенону, 4-метилацетофенону, бензонітрилу і метилбензоату, тому ці сполуки особливо придатні в якості вторинних маркувальних речовин, при відповідних умовах.

Формула винаходу

1. Спосіб маркування вуглеводнів за допомогою додавання щонайменше однієї маркувальної речовини (первинна маркувальна речовина), який відрізняється тим, що до вуглеводнів додають ще щонайменше одну іншу маркувальну речовину (вторинна маркувальна речовина), що в умовах видалення щонайменше однієї первинної маркувальної речовини не може цілком бути видалена з вуглеводнів.

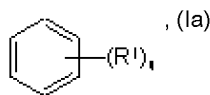
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що максимум абсорбції щонайменше однієї вторинної маркувальної речовини лежить нижче довжини хвилі 500 нм.

3. Спосіб за пп. 1 або 2, який відрізняється тим, що щонайменше одна первинна маркувальна речовина здатна до видалення при кислотних або лужних умовах і щонайменше одна вторинна маркувальна речовина відповідно при кислотних або лужних умовах не здатна до повного видалення або ж щонайменше одна вторинна маркувальна речовина не здатна до повного видалення з вуглеводнів ні при кислотних, ні при лужних умовах.

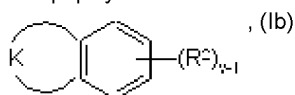
4. Спосіб за пп. 1 або 2, який відрізняється тим, що щонайменше первинна маркувальна речовина здатна до видалення водними кислотними або водними лужними агентами екстракції і щонайменше одна вторинна маркувальна речовина не здатна до повного видалення водними кислотними і водними лужними агентами екстракції або щонайменше одна вторинна маркувальна речовина не здатна до повного видалення ні водними кислотними, ні водними лужними агентами екстракції.

5. Спосіб за п. 3 або 4, який відрізняється тим, що щонайменше одна вторинна маркувальна речовина не здатна до повного видалення з вуглеводнів ні при кислотних, ні при лужних умовах, відповідно, ні водними кислотними, ні водними лужними агентами екстракції.

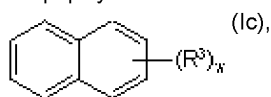
6. Спосіб за будь-яким з пп. 3-5, який відрізняється тим, що щонайменше одна вторинна маркувальна речовина вибрана з групи, що включає сполуки формули Ia



формули Ib



формули Ic



де замісники мають наступне значення:

u, v і w означають числа 1, 2 або 3,

R¹, R² і R³ означають L, L-O-, L-O-C(O)-, R'₂N-C(O)-, R'-C(O)-, L-C(O)-O-, L-C(O)-NR'-, (L-C(O)-)₂N-, R'₂N-C(O)-NR'- або CN, причому в тому випадку, коли u і v більші від 1 і w дорівнює 3, залишки R¹ і R³, відповідно, R² однакові або відрізняються один від одного,

L означає C₁-C₂₀ алкіл, в якому CH₂-групи можуть бути замінені атомами кисню, за умови, що між такими необов'язково наявними атомами кисню, а також між такими необов'язково наявними атомами кисню і необов'язково зв'язаними з L гетероатомами знаходяться щонайменше два атоми вуглецю, і/або в якому несуміжні CH₂-групи можуть бути замінені карбонільними групами за умови, що між такими необов'язково наявними карбонільними групами і необов'язково зв'язаними з L карбонільними групами знаходиться

щонайменше одна CH- або CH₂-група,

R' означає водень або L,

і R¹ і L, якщо вони зустрічаються більше одного разу в залишках R¹, R² і/або R³, можуть бути однаковими або відрізнятися один від одного,

K означає C₃-C₅ алкілен, в якому CH₂-група може бути замінена атомом кисню і/або в якому до двох несуміжних CH₂-груп можуть бути замінені карбонільними групами.

7. Спосіб по п. 6, який відрізняється тим, що у формулах Ia, Ib і Ic

u, v і w означають цілі числа 1 або 2,

R¹, R² і R³ означають L, L-O-, L-O-C(O)- або R'-C(O)-, причому в тому випадку, якщо u і w дорівнюють 2, залишки R¹ і R³ можуть бути однаковими або відрізнятися один від одного,

L означає C₁-C₁₀ алкіл, в якому CH₂-групи можуть бути замінені атомами кисню з тією умовою, що між такими необов'язково наявними атомами кисню, а також між такими необов'язково наявними атомами кисню і необов'язково зв'язаними з L гетероатомами знаходяться щонайменше два атоми вуглецю, і/або в якому несуміжні CH₂-групи можуть бути замінені карбонільними групами з тією умовою, що між такими необов'язково наявними карбонільними групами і необов'язково зв'язаними з L карбонільними групами знаходиться

щонайменше одна CH- або CH₂-група,

R' означає водень або L, і

K означає C₃- або C₄-алкілен, в якому до двох несуміжних CH₂-груп можуть бути замінені карбонільними групами.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2005, N 8, 15.08.2005. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.