



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

84346

C (45) Patentti myönnetty
Patent mōdelat 25 11 1991

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 07C 225/36, G 01N 31/22, C 09B 1/515

(21) Patenttihakemus - Patentansöknung	844149
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	22.10.84
(24) Alkupäivä - Löpdag	22.10.84
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	17.06.85
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.08.91
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
16.12.83 US 562331 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Morton Thiokol, Inc., 110 North Wacker Drive, Chicago, Ill., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Orelup, Richard B., 19 Pembroke Trail, Upper Saddle River, N.J., USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

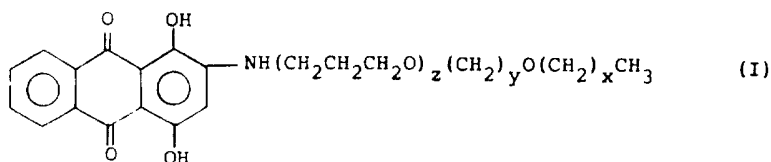
Värillisiä maaöljytuotteiden merkintäyhdisteitä
Färgade märkningsföreningar för petroleumprodukter

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 3164449 (44-59), US A 3764273 (C 09b 1/02)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

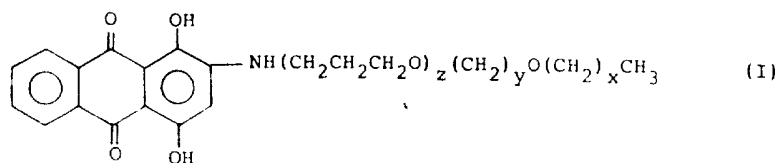
Keksintö kohdistuu merkintäyhdisteisiin, jotka toimivat sekä väri- että merkkusaineina, joilla on kaava I tai II, joissa x on kokonaisluku 0-3, y on kokonaisluku 1-3, z on 0 tai 1 ja R on suora- tai haaraketjuinen hiilivety. Näitä yhdisteitä voidaan liuottaa laimentimeen n. 10-30 %:n väkevyydeksi, jolloin muodostuu konsentraatti, joka voidaan edelleen dispergoida orgaaniseen nesteeseen sanotun merkintäyhdisteen n. 1-15 ppm:n lopullisen väkevyyden muodostamiseksi sanottuun nesteseen. Menetelmiä merkintäyhdisteen läsnäolon toteamiseksi orgaanisessa nesteessä selostetaan myös.



tai



Uppfinningen avser märkningsmedel, som verkar både som färg- och märkmedel, med formeln I eller II, i vilka x betecknar ett heltal 0-3, y är ett heltal 1-3, z är 0 eller 1 och R är en rak eller förgrenad kolväte. Dessa föreningar kan upplösas i ett utspädningsmedel till en koncentration på ca 10-30 %, varvid det bildas ett koncentrat som ytterligare kan dispergeras i en organisk vätska för erhållande av en slutgiltig koncentration av märkningsmedlet i nämnda vätska på ca 1-15 ppm. Förfaranden för bestämning av märkningsmedlets närvaro i den organiska vätskan beskrivs även.



tai



Värillisiä maaöljytuotteiden merkintäyhdisteitä

Tämä keksintö koskee yhdisteitä orgaanisten nesteiden, erityisesti maaöljypohjaisten polttoaineiden merkkeämiseksi tai värjäämiseksi sekä niiden käyttöä.

Väriaine määritellään tässä materiaaliksi, joka aiheuttaa näkyvän värin, kun se liuotetaan värjättyyn tuotteeseen. Esimerkkejä väriaineista, joita on käytetty orgaanisten nesteiden värjäykseen ovat Color Index Solvent Red no 24, Solvent Red no 19, Solvent Yellow no 14, Solvent Blue no 36 ja Solvent Green no 3.

Merkkausaine määritellään tässä aineeksi, joka voidaan liuottaa tunnistettavaan nesteeseen ja sen jälkeen todeta suorittamalla yksinkertainen kemiallinen tai fysikaalinen koe merkatulla nesteellä. Merkkusaineita, joita on ehdotettu tai joita on käytössä ovat furfuraali, kinitsariini, difenyyliamiini ja radioaktiiviset aineet. (Radioaktiivisia aineita ei ole hyväksytty länsimaissa johtuen niiden käsittelyyn liittyvistä erikoislaitteistosta ja varovaisuustoimenpiteistä).

Väriaineita ja merkkusaineita (joista käytetään tässä yhteisesti nimitystä "merkintä") tarvitaan kemiallisesti tai fysikaalisesti samantapaisten nesteiden erottamiseen selvästi toisistaan. Esimerkiksi polttoaineita värjätään visuaalisesti erottuvien laji- ja laatunimitysten aikaansaamiseksi kaupallisista ja turvallisuussyistä. Toisena esimerkkinä eräitä kevyesti verotettuja tuotteita merkitään niiden erottamiseksi samantapaisista materiaaleista, jotka ovat korkeamman verotuksen alaisia. Lisäksi tiettyjä polttoaineita värjätään tai merkataan korkealaatuisten tuotteiden vilpillisen väärentämisen estämiseksi huonompilaatuksilla tuotteilla, kuten kerosiin, polttoöljyn tai diesel-polttoaineen sekoittamisen normaalilaatuiseen bensiiniin tai normaalilaatuiseen bensiinin sekoittamisen korkealaatuiseen bensiiniin. Irtotavaranesteiden tiettyjen erien tunnistaminen niiden suoja-

miseksi varkaudelta on toinen arvokas merkkkaus- ja väriaineiden tehtävä, erityisesti polttoaineiden tunnistamiseksi, jotka suuret valtion, armeijan tai kaupalliset kuluttajat omistavat. Lopuksi tavaramerkkituotteiden markkinoijat merkitsevät tuotteensa väri- tai merkkkausaineilla niiden tuotteiden korvaamisen toteamiseksi niiden jakelusysteemissä.

Pelkät väriaineet eivät ole aina riittäviä nesteiden merkitsemiseen varmasti ja luotettavasti. Valtuuttamattomat henkilöt poistavat helposti monia väriaineita. Lisäksi väriaineita voidaan hämärtää muilla luonnon tai lisätyillä aineilla (erityisesti väriaineita, joita on läsnä pieninä pitoisuuksina polttoaineseoksessa). Koska pelkillä väriaineilla on nämä puutteet, väriaineen ja merkkkausaineen yhdistelmää käytetään usein orgaanisen nesteen merkitsemiseen.

Monet kaupallisesti käytetyt merkkkausaineet ovat myös vähemmän ihanteellisia irtopainonesteiden merkitsemiseen. Kinitisariini ja difenyyliamiini ovat molemmat melko herkkiä merkkkausaineita, joilla on yksinkertaiset toteamismenettelyt, mutta niiden haittana on huono liukoisuus polaarittomiin aineisiin. Niiden liukoisuus yleisesti käytettyihin maaöljyliuottimiin on alle 1%, mikä merkitsee, että epämieluisan suuri määrä väkevöityä merkkkausaineliuosta on kuljetettava ja käsiteltävä tietyn polttoainemäärän merkkkaamiseksi. (Merkkkausaineen nopean ja täydellisen liukenemisen edistämiseksi se lisätään tavallisesti merkattavaan nesteeseen väkevän liuoksen eikä puhtaan yhdisteen muodossa.)

Furfuraalia on aikaisemmin käytetty merkkkausaineena keskitisle-polttoaineille. Sitä uutetaan aniliinin 10%:sella etikkahappoliuoksella vahvasti värjäytyneen sinertävän punaisen kompleksin muodostamiseksi alempaan reagenssikerrokseen. Vaikka tämä koe on melko herkkä, sillä on vakavia puutteita. Ensiksikin vähäisinkin jäännösfurfuraalin (jota toisinaan käytetään öljynjalostuksessa) aiheuttama polttoaineen saastuminen antaa virheellisen positiivisen koetuloksen. Toiseksi furfuraali on epästabiili tietyissä öljyissä eikä ehkä ole todettavissa näistä

Öllyistä 3-6 kuukauden tavallisen varastointijakson kuluttua. Kolmanneksi keskijaepolttoaineet pyrkivät värjäytymään huomattavasti varastoinnin aikana. Aniliiniasetaatti uuttaa osan tästä värjäytymästä ja voi osittain tai kokonaan hämärtää positiivisen furfuraalikokeen, erityisesti jos furfuraalilla merkittyä polttoainetta käytetään väärentämään kalliimpaa tai korkeasti verotettua, merkkamatonta polttoainetta.

Tyypillisenä esimerkkinä furfuraalia on käytetty useissa Euroopan maissa polttoöljyn merkkauseineena 5-10 miljoonasosan (ppm) väkevyyksinä. Vaikka tietyt suhteellisen puhtaat öljyt antavat positiivisen koetuloksen vain 0,5 ppm:n furfuraalimäärällä, huonompilaatuisten öljyjen ei ole havaittu antavan erotettavaa koetulosta edes 2 ppm:n väkevyyksillä. Tällaisilla öljyillä furfuraalimerkkauseinetta ei voida todeta seoksista, jotka sisältävät 20-40% merkattua polttoainetta. Niinpä halvempaa merkattua polttoainetta voidaan käyttää huomattavia määriä laimentimena ilman, että sitä todetaan.

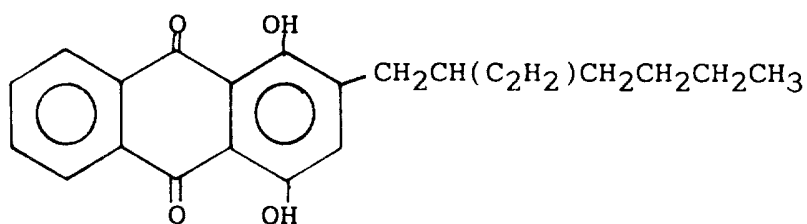
Furfuraalilla merkatut polttoaineet on yleisesti värjätty punaiseksi käyttäen erityisesti väriaineita Solvent Red n:o 19, Solvent Red n:o 24 tai lähisukulaisia johdannaisia. Kuitenkin edellä mainittu värjäytyminen hämärtää myös väriä estäen täten visuaalisesti varmistamasta, että polttoaine on merkitty.

Viimeaikaiset muutokset öljynjalostusmenettelyissä uhkaavat edelleen furfuraali/punaväri-yhdistelmämerkinnän hyödyllisyyttä. Melko puhtaissa ja stabiileissa suoratislepolttoaineissa, jotka ovat viimeaikoihin saakka olleet vallitsevia, furfuraali on hyväksyttävä merkkauseine. Kuitenkin korkeampien öljyn hintojen yhdistelmä suuresti lisääntyneeseen diesel-polttoaineen tarpeen kanssa suhteessa koko ajoneuvopolttoainemarkkinoihin on tehnyt välttämättömäksi raakaöljyn voimakkaasti krakattujen raskaampien laatujuen kasvaneen käytön. Voimakkaasti krakatut öljyt pyrkivät olemaan jonkin verran epästabiileja, ne ovat tuoreina suhteellisen voimakkaan värisiä ja pyrkivät tuhoamaan niiden merkkauseen käytetyn furfuraalin. Värjäytyminen ja pyrkimys tuhota

furfuraalimerkkausaine kasvavat molemmat näiden öljyjen vanhetessa. Kokeet ovat osoittaneet, että 30-40 % furfuraalista hajoaa, kun sitä säilytetään neljä päivää tällaisissa polttoaineissa.

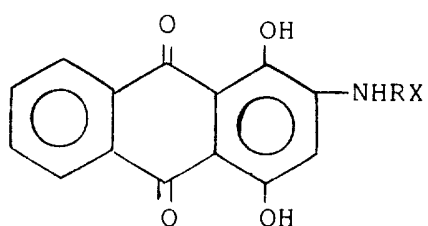
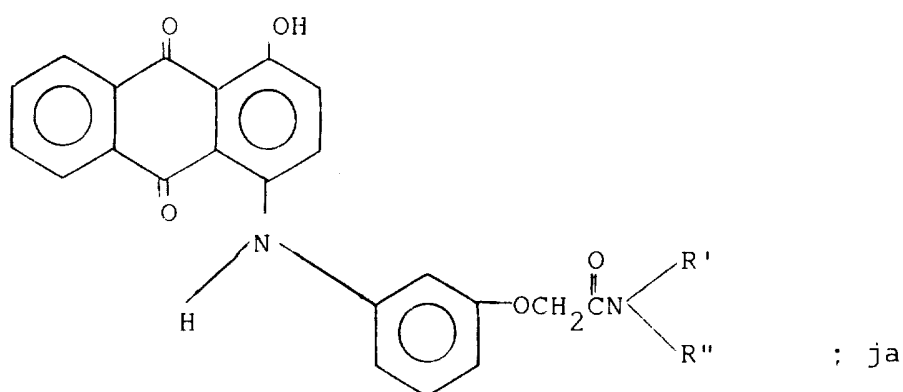
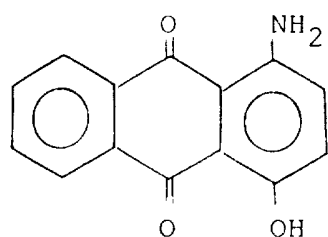
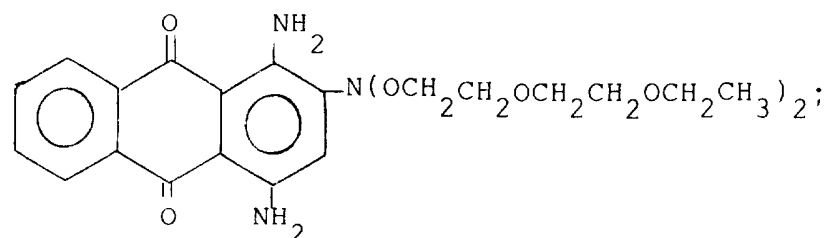
Vaikka nykykäytäntönä monissa Euroopan öljynjalostamoissa on tuottaa suoratisle- ja krakatun polttoöljyn seoksia, jotka sisältävät 5-15 % krakattua tuotetta, jota esiintyy yhtäaikaaisesti sen furfuraalimerkkausaineen kanssa, arvioidaan, että vahvasti krakatun polttoaineen osuus ylittää 30 % muutamassa vuodessa. Näissä olosuhteissa furfuraalilla on vain vähäistä tai ei lainkaan arvoa merkkausaineena.

US-patenteissa 3 764 273 ja 3 883 568 esitetään 2-(2-etyyliheksyyli)-1,4-dihydroksiantrakinoni:



ja muita substituoituja antrakinoneja, joissa riippuva alkyyliosaa sisältää 1-20 hiiliatomia ja joissa patenteissa kuvataan niiden olevan hyödyllisiä merkkausaineina veteen sekoittumattomille orgaanisille nesteille. Näiden merkkausaineiden esitetään kuitenkin olevan värittömiä, kun niitä käytetään merkkausaineina ja näin ollen ne eivät toimi sekä väriaineina että merkkausaineina yhdellä ja samalla väkevyydellä.

US-patenteissa 3 192 117, 3 454 604 ja 3 793 349 sekä GB-patentissa 1 549 873 esitetään samassa järjestyksessä seuraavat yhdisteet:



Viimeksi mainitussa yhdisteessä R on valittu propyyli-, isopropyyli- tai etyyli-ryhmästä ja X on valittu kloridi-, bromidi-, syanidi- tai 1-4-hiilisestä alkoksiryhmästä. Tyypillisiä esimerkkejä GB-patentissa esitetystä aminosubstituentista ovat seuraavat:

-NHCH₂CH₂OCH₃;
-NHCH₂CH₂CH₂OCH₃;
-NHCH₂CH(CH₃)OCH₃; ja
-NHCH₂CH₂OCH₂CH₃.

Neljässä ensiksi luetellussa patentissa esitetyillä yhdisteillä selostetaan samassa järjestyksessä olevan käyttökelpoisuutta hiusväriaineina; väriaineina; polyesterikuitujen sinisinä väriaineina ja pigmentteinä siirtopainatukseen polyesterille, polyakrylinitriileille tai paperille. Minkään näistä yhdisteistä ei esitetä olevan hyödyllisiä orgaanisten nesteiden merkkkaus- ja väriaineina.

US-patenteissa 3 435 054 ja 3 164 449, sekä GB-patentissa 452 421 esitetään rakenteellisesti lähisukuisia väriaineita. US-patenteissa esitetyt väriaineet on tarkoitettu polttoaineille ja GB-patentissa esitetyt on tarkoitettu selluloosaestereille ja -eettereille.

Matsuoka et al., "A Novel 2-Amination of Quinizarin Promoted by Copper Ions", Dyes and Pigments 1:27-37 (1980) selostavat eri 2-amino-1,4-dihydroksiantrakinonien synteesiä.

Tämän keksinnön avulla toteutettavina tarkoituksina on saada aikaan uusia merkintäyhdisteitä maaöljypolttoaineille ja muille nesteille, jotka yhdisteet:

1. ovat täysin vieraita ko. nesteille;
2. voidaan toimittaa erittäin väkevinä liuoksina yhteensopivissa liuottimissa;
3. on helppo todeta yksinkertaisella kenttäkokeella;
4. eivät hämähärry nesteiden epästabiilien luonnollisten komponenttien vaikutuksesta;
5. ovat stabiileja merkityn nesteen arvioidun varastointi-ajan (tavallisesti 3-6 kuukautta);
6. omaavat tunnusmerkit, jotka voidaan varmistaa laboratoriomenetelmin; ja

Oc1cc(NC(=O)CCOC(C)(C)CO)c(O)c2c1C(=O)c3ccccc3C2=O

Alaan normaalisti perehtynyt henkilö voi käyttäen edellä olevaa yleistä esitystä ja erikoisesimerkkejä ohjeena määritellä muita tämän keksinnön suojapiiriin kuuluvia yhdisteitä. Yhdisteiden seosten katsotaan myös kuuluvan tämän keksinnön suojapiiriin.

Nämä kaksitoimiset merkintäaineet ovat yleensä kiteisiä kiinteitä aineita puhtaassa muodossa, mutta niitä voidaan vaivatta toimittaa konsentraatteina, jotka sisältävät 10-30% puhdasta yhdistettä liuotettuna yhteen tai useampaan korkealla kiehuvaan aromaattiseen liuottimeen korkealla kiehuvien aromaattisten liuottimien ja keraliuottimien kuten alkyyylifenolien seoksiin. Valittu liuotin ei myöskään ole kriittinen edellyttäen, että se on riittävän liukoinen merkittyyntä polttoaineeseen salliakseen merkintäyhdisteen halutun suuren lopullisen määrän liittämisen polttoaineeseen ja edellyttäen, ettei liuotin häiritse merkityn polttoaineen varastointia tai käyttöä ja merkintäyhdisteen toteamista. Tyypillisiä esimerkkejä tässä hyödyllisistä kiehuvista aromaattisista liuottimista ovat SURESOL n:o 190, joka koostuu pääasiassa metyyli-naftaleenien seoksesta ja jota on saatavissa yhtiöltä Koch Refining Co., Corpus Christi, Texas; ja kaupallista laatua oleva ksyleeni (sekaisomeerit). Tyypillisiä esimerkkejä tässä hyödyllisistä alkyyylifenoleista ovat kaupalliset ksyylenolit (jotka tyypillisesti sisältävät jonkin verran fenoleja ja kresoleja); orto-sek.-butyyylifenoli; ja para-nonyylifenoli. Merkittävää polttoainetta voidaan myös käyttää liuottimena.

Yhdisteitä lisätään tyypillisesti merkittäviin nesteisiin 10-15 ppm:n väkevyydeksi puhtaana yhdisteenä tai n. 40-100 ppm konsentraattina. Tällaiset väkevyydet saavat aikaan värin voimakkuuden, joka on verrattavissa värjätyiltä polttoaineilta yleisesti vaadittuun värin voimakkuuteen. Kuitenkin polttoaineiden, jotka sisältävät mahdollisimman pienen havaittavan ja näkyvän väkevyyden puhdasta merkintäyhdistettä (alle 1 ppm) tai suuremman väkevyyden merkintäyhdistettä, ovat myös keksinnön suojapiirin puitteissa. Merkintäyhdisteen määrä ei ole kriittinen edellyttäen, että se on liuotettu tai stabiilisti suspendoitu liuottimeen ja on niin väkevää kuin sen liukoisuus sallii.

Tässä selostetulla tavalla merkitty polttoaine voidaan todeta polttoaineseoksista, jotka sisältävät vain 5-10% merkittyä polttoainetta, tapahtuipa toteaminen visuaalisesti kenttätarkastuskokeissa tai laboratoriossa. Toteaminen on mahdollista jopa 25-50%:n voimakkaasti krakattujen polttoöljy- tai bensiinimää-

rien läsnäollessa ja tässä esitettyjen uusien merkkäusvärien havaitaan olevan olennaisesti muuttumattomia vähintään kolmen kuukauden varastoinnin jälkeen samoissa polttoaineissa.

Sopivaa näytettä (20-50 ml) polttoaineesta, jonka epäillä sisältyvän merkittyä polttoainetta, ravistellaan tai saatetaan muulla tavoin kosketukseen suunnilleen 1/10 kanssa sen tilavuudesta (2-5 ml) alkalista, polttoaineeseen sekoittumatonta reagenssia sopivan kapeassa mittalasissa tai pullossa, jonka vetoisuus on 30-120 ml ja annetaan sitten seistä. Reagenssi sisältää n. 20-60% glyseriiniä, n. 20-40% vettä ja n. 10-50% orgaanista amiinia. Kaksi tässä käytettäväksi edullista reagenssia esitetään alla olevissa esimerkeissä. Alkalinen, polttoaineeseen sekoittumaton reagenssi on ominainen näille merkkäusaineille, mikä merkitsee, että muutoin häiritsevien, alkalisten reaktiivisten värillisten polttoainekomponenttien uuttuminen minimoidaan. Reagenssia laskeutuu pohjalle ja värjäytyy sinertävän punaiseksi, mikäli merkattua polttoainetta on läsnä. Jos näyte ei sisällä mitään merkkäusainetta, reagenssikerros pysyy värittömänä (tai hyvin lievästi keltaisena eräillä polttoaineilla). Ero on hyvin selvä pienilläkin merkkäusainemäärillä.

Puolikvantitatiivisessa laboratoriomenettelyssä merkityn polttoainesisällön määrittämiseksi johdetaan mitattu näyte (sopivasti 25 ml) epäiltyä merkittyä polttoainetta aktivoidun alumiinioksidikolonnin läpi, johon kaikki luonnon ja lisätyt väriaineet tarttuvat. Tämän jälkeen selektiivisillä kolonnien pesuilla poistetaan olennaisesti kaikki värilliset materiaalit paitsi merkkäusainetta, joka poistetaan lopuksi, kerätään talteen ja laimennetaan tiettyyn tilavuuteen. Värillisen liuoksen absorbanssi mitataan instrumentilla ja suhteutetaan merkkäusaineväkevyyteen.

Esimerkki 1

2-(metoksisipropyylimino)-1,4-dihydroksiantrakinonia valmistettiin seuraavasti: 60 g 1,4-dihydroksiantrakinonia, 15,5 g boorihappoa ja 89 g metoksisipropyylimiinia lietettiin 125 ml:an vettä. Lietettä sekoitettiin ja se lämmitettiin 65°C:een ja voimakas ilmavirta puhallettiin sen läpi. Näitä olosuhteita ylläpidettiin n. 9 tuntia tai kunnes ei enää onnistuttu eristämään reaktioseoksen ohutlevykromatografisella analyysillä 1,4-dihydroksiantrakinonia.

Nestemäinen massa (nyt homogeeninen) kaadettiin liuokseen, jossa oli 150 ml väkevää kloorivetyhappoa ja 300 ml vettä, samalla sekoittaen. Kiteille annettiin aikaa agglomeroitua, minkä jälkeen kiteet suodatettiin, pestiin kunnes ne olivat vapaita haposta ja kuivattiin. Tuloksena olevan tuotteen sulamispiste oli 140°C.

Samantapaista menettelyä noudatetaan 2-(metoksietoksisipropyylimino)-1,4-dihydroksiantakinonin ja toisten tässä esitettyjen 2-aminosubstituoitujen 1,4-dihydroksiantrakinonien muodostamiseksi vastaavasta amiinista ja 1,4-dihydroksiantrakinonista.

Esimerkki 2

30 g 2-(metoksietoksisipropyylimino)-1,4-dihydroksiantrakinonia liuotettiin seokseen, joka sisälsi 35 g orto-sek.-butyylifenolia ja 35 g kaupallista ksyleeniä. Tuloksena oleva kirkas, tummanpunainen liuos pysyi kaadettavana, stabiilina ja yhtenäisenä aina -18°C:n lämpötiloihin asti rajoittamattoman ajan.

40 g tätä liuosta liuotettiin 1000 litraan suoratislattua lämmitysöljyä n:o 2 punaisen liuoksen muodostamiseksi, joka määritettiin 100%:seksi markatuksi polttoaineeksi. Värin voimakkuus mitattuna mittavälinein sen maksimiabsorption aallonpituudella (512 nm) vastasi sen liuoksen värin voimakkuutta, joka sisälsi 5 g Solvent Red n:o 19-väriä (väri-indeksi 26050) 1000 litraa kohti lämmitysöljyä mitattuna Solvent Red n:o 19-väriaineen maksimiabsorption aallonpituudella (520 nm).

Esimerkki 3

50 ml esimerkin 2 100%:sesti merkattua lämmitysöljyä ravistettiin 120 ml:n öljynäytepullossa yhdessä 5 g:n kanssa reagenssia, joka sisälsi (painosta):

54% glyseriiniä

26% vettä

20% metoksietoksiipropyliamiinia

Seoksen seistystä muutamia sekunteja reagenssikerros laskeutui pohjalle ja sen havaittiin värjäytyneen voimakkaan punaiseksi.

50 ml:n näyte samasta suoratislatusta lämmitysöljystä, joka ei sisältänyt merkkauk- tai väriainetta, saatettiin samaan kokeeseen. Reagenssikerros pysyi värittömänä tai hyvin lievästi kellertävänä.

Esimerkki 4

Esimerkin 2 100%:sesti merkattua lämmitysöljyä ja merkkamatonta tarkistusnäytettä säilytettiin yhdessä ympäristön lämpötilassa pimeässä 3 kuukauden ajan. Esimerkin 2 kolorimetrinen koe ja esimerkin 3 merkkauseineen kenttäkoe toistettiin olennaisesti samoin tuloksin.

Esimerkki 5

Seos, joka sisälsi 10 tilavuus-% esimerkin 2 mukaista merkattua lämmitysöljyä ja 90% merkkamatonta suoratislattua dieselmoottoripolttoainetta n:o 2, testattiin esimerkin 3 menettelyn mukaisesti. Punainen väri todettiin jälleen reagenssikerroksessa ja se oli selvästi erilainen kuin sen reagenssin väri, jota käytettiin merkkamattoman polttoaineen testaamiseen.

Esimerkki 6

Esimerkit 2-5 toistettiin paitsi, että polttoaine koostui kaupallisesta seoksesta, jossa oli 75% suoratislattua polttoainetta ja 25% voimakkaasti krakattua polttoainetta.

Visuaalista ja spektrofotometristä värikoetta modifioitiin toisi-naan käyttämällä merkitsemätöntä polttoöljyä vertailukennossa

huolehtimassa luonnonöljyvärien myötävaikutuksesta, mutta vertailevat merkkusaineen kenttäkokeet olivat käyttökelpoisia ilman modifiointia. Oleellisesti samat tulokset todettiin.

Esimerkki 7

7,5 g 2-(metoksiopropyyliamino)-1,4-dihydroksiantrakinonia ja 9,0 g 2-(metoksietoksiopropyyliamino)-1,4-dihydroksiantrakinonia liuotettiin kirkkaan punaisen liuoksen muodostamiseksi liuotinseokseen, joka sisälsi 41,7 g p-nonyylifenolia ja 41,7 g sekaksyyleenejä. Liuos säilyi kaadettavana, stabiilina ja yhtenäisenä aina -18°C :n lämpötiloihin asti määräämättömän ajan.

67 g tätä liuosta oli helppo liuottaa 1000 litraan suoratislatua lämmitysöljyä n:o 2 punaisen liuoksen muodostamiseksi, joka määriteltiin 100%:sesti markatuksi lämmitysöljyksi. Sen värin voimakkuus oli yhtä suuri kuin liuoksella, jossa oli 5 g Solvent Red n:o 10-väriä 1000 litrassa samaa öljyä kummankin värin voimakkuuden ollessa mitattu maksimiabsorption aallonpituudella.

Esimerkit 8-11

Esimerkit 3-6 toistettiin käyttäen esimerkin 7 väriaineliuosta olennaisesti samoin tuloksin.

Esimerkki 12

7,6 g 2-(metoksiopropyyliamino)-1,4-dihydroksiantrakinonia ja 9,0 g 2-(metoksietoksiopropyyliamino)-1,4-dihydroksiantrakinonia liuotettiin liuotinseokseen, joka sisälsi 41,7 g kaupallisesti saatavia ksylenelejä ja 41,7 g kaupallista ksyleeniä kirkkaan punaisen liuoksen muodostamiseksi. 67 g tätä liuosta oli helppo liuottaa 1000 litraan normaalilaatuista lyijytettyä bensiiniä olennaisesti samoin tuloksin kuin esimerkissä 7.

Esimerkit 13-14

Esimerkit 3 ja 4 toistettiin käyttäen esimerkin 12 merkittyä bensiiniä 100%:sesti merkkamattomana polttoaineena. Tulokset olivat olennaisesti samat.

Esimerkki 15

Seos, joka sisälsi 10 tilavuus-% merkattua normaalibensiiniä (valmistettu esimerkin 11 mukaisesti) ja 90% korkealaatuista lyijytettyä bensiiniä, testattiin esimerkin 3 menettelyn mukaisesti. Merkintäyhdisteen testi oli selvästi positiivinen ja tuloksena oleva reagenssikerros oli helposti erotettavissa värittömästä tai hyvin lievästi kellertävästä reagenssikerroksesta, joka saatiin, kun sama testi suoritettiin täysin merkkeamattomalla korkealaatuaisella lyijytetyllä bensiinillä.

Esimerkki 16

25 ml kaupallista sekoitettua lämmitysöljyä n:o 2, joka sisälsi 75% suoratislattua polttoainetta ja 25% voimakkaasti krakattua jaetta ja joka sisälsi 65 ppm esimerkissä 7 määriteltä punaista merkintäseosta, laskettiin painovoiman vaikutuksesta aktivoitunut alumiinioksidikolonni läpi, jonka halkaisija oli 10 mm ja joka oli 50 mm pitkä. Aktivoitu alumiinioksidi oli Alcoa Type F-20, kromatografinen laatu. Kolonni pestiin sitten pienellä erällä iso-oktaania siihen tarttuneen lämmitysöljyn poistamiseksi. Tässä vaiheessa kolonni värjäytyi voimakkaan keltaruskeaksi, erityisesti läheltä yläpäätä, kun taas valutettu polttoaine oli kirkas. (Kolonnin värin voimakkuus ja jakautuminen riippuu polttoainenäytteen luonnollisesta värisisällöstä.) Peräkkäiset asetoni- ja etyylialkoholipesuliuokset johdettiin kolonniin läpi ja ne eluoivat polttoaineen keltaisen ja ruskean luonnollisen värin.

Merkintäyhdiste jäi kolonniin purppuranvärisenä vyöhykkeenä, joka oli keskittynyt kolonniin yläpäähän osaan tai levinnyt jossain määrin pitkin suurinta osaa sen pituudesta riippuen polttoaineen koostumuksesta.

Eluanttiseos, jolla oli seuraava koostumus (painosta):

- 25% glyseriiniä
- 35% vettä
- 40% sykloheksyyliamiinia

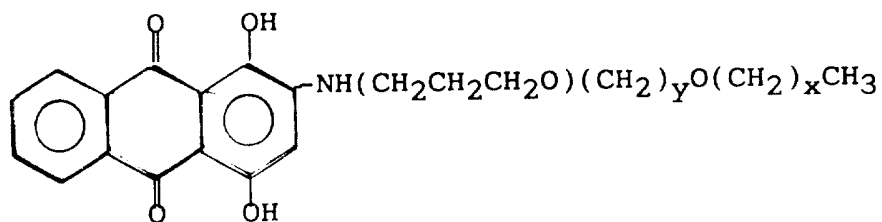
valutettiin painovoiman vaikutuksesta kolonnin läpi. Kaikki merkintäyhdisteet voitiin normaalisti erottaa käyttäen alle 10 ml eluanttia ja koko eluantti laimennettiin 10 ml:ksi mittapullossa.

Eluantti selkeytettiin senjälkeen johtamalla se 0,45-0,60 mikronin hiukkasia pidättävän membraanin läpi ja sen absorbanssi mitattiin 556-557 nm:n aallonpituudella. Vertaamalla kalibrointikäyrään, joka oli saatu mittaamalla polttoaineiden absorbanssi, joilla oli tunnetut merkkusaineväkevyydet, määritettiin merkatun polttoaineen pitoisuus.

Muita primäärisiä amiineja, kuten n-amyylimiinia, n-butyylimiinia tai metoksietoksipropyylimiinia käytettiin yllä mainitussa reagenssissa muuttamatta tulosta oleellisesti, vaikka maksimi värin stabiilisuus saatiin sykloheksyylimiinilla.

Patenttivaatimukset

1. Merkintäyhdisteet, **tunnetut** siitä, että niillä on rakenne,



jossa x on kokonaisluku 0-3 ja y on kokonaisluku 1-3.

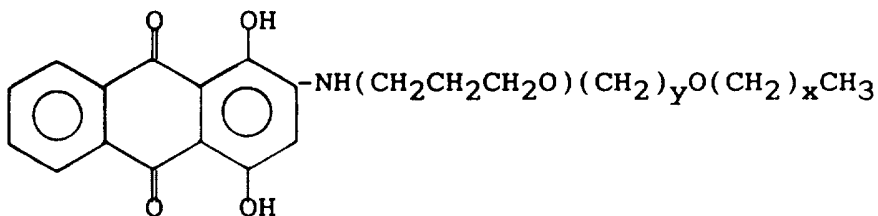
2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset merkintäyhdisteet, **tunnetut** siitä, että yhdiste on 2-(metoksietoksi-propyyli-amino)-1,4-dihydroksiantrakinoni.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten merkintäyhdisteiden käyttö veteen sekoittumattoman nesteen merkitsemiseksi, **tunnettu** siitä, että dispergoidaan merkintäyhdiste mainittuun nesteeseen siten, että muodostuu merkitty liuos, joka sisältää noin 1-15 ppm ja edullisesti n. 10-15 ppm sanottua merkintäyhdistettä.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että sanottu neste on hiilivetytypolttoaine.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen käyttö, tunnettu siitä, että aikaansaadaan laimennusneste, joka on liukoinen sanottuun veteen sekoittumattomaan nesteeseen, ja ensin dispergoidaan sanottu merkintäyhdiste sanottuun laimennusnesteeseen, jolloin muodostuu konsentraattiliuos, joka sisältää n. 100 000 - 300 000 ppm sanottua merkintäyhdistettä.

1. Märkningsföreningar, **kännetecknade** av att de har strukturen



5. Användning enligt patentkravet 3, kännetecknad av att man åstadkommer en utspädningsvätska, som är lösbar i nämnda, i vatten oblandbara vätska, och nämnda märkningsförening i nämnda utspädningsvätska dispergeras först, varvid en konzentratlösning innehållande ca 100 000 - 300 000 ppm av nämnda märkningsförening bildas.