



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219557 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100136426

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 07 日

(51)Int. Cl. : **C10L10/18 (2006.01)**

C07C43/205 (2006.01)

G01N33/22 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/14 美國

61/393,018

(71)申請人：安古斯化學公司 (美國) ANGUS CHEMICAL COMPANY (US)

美國

(72)發明人：葛瑞 喬治 大衛 GREEN, GEORGE DAVID (US)；史威多 羅門 約翰 SWEDO, RAYMOND JOHN (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 15 頁

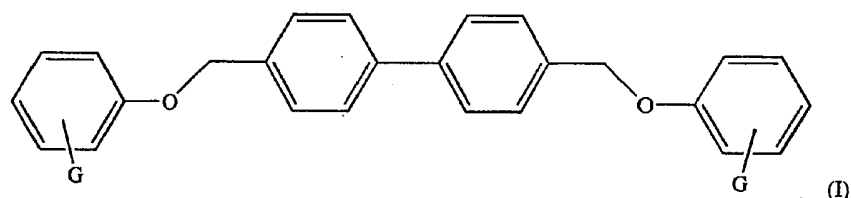
(54)名稱

液體烴及其他燃料與油之二苯基苄基醚標記物化合物

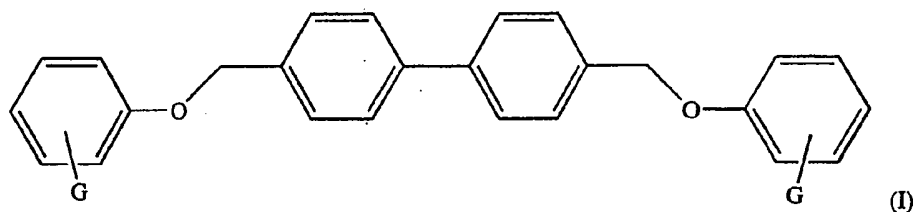
BIPHENYL BENZYL ETHER MARKER COMPOUNDS FOR LIQUID HYDROCARBONS AND OTHER FUELS AND OILS

(57)摘要

一種具有式(I)之化合物，



其中，G 表示至少一個選自 C₁-C₁₂ 烷基和 C₁-C₁₂ 烷氧基所組成群組之取代基。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219557 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100136426

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 07 日

(51)Int. Cl. : **C10L10/18 (2006.01)**

C07C43/205 (2006.01)

G01N33/22 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/14 美國

61/393,018

(71)申請人：安古斯化學公司 (美國) ANGUS CHEMICAL COMPANY (US)

美國

(72)發明人：葛瑞 喬治 大衛 GREEN, GEORGE DAVID (US)；史威多 羅門 約翰 SWEDO, RAYMOND JOHN (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 15 頁

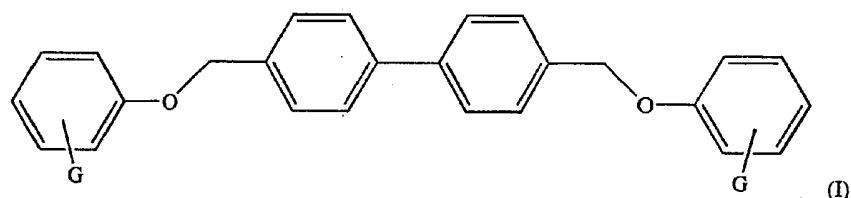
(54)名稱

液體烴及其他燃料與油之二苯基苄基醚標記物化合物

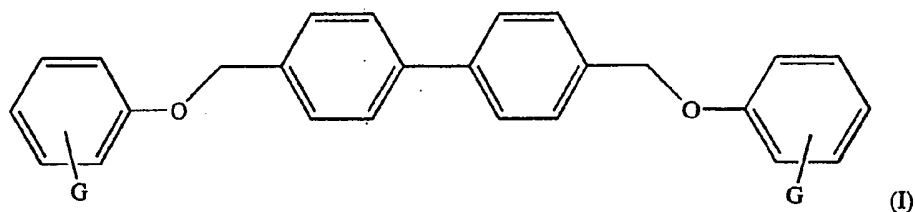
BIPHENYL BENZYL ETHER MARKER COMPOUNDS FOR LIQUID HYDROCARBONS AND OTHER FUELS AND OILS

(57)摘要

一種具有式(I)之化合物，



其中，G 表示至少一個選自 C₁-C₁₂ 烷基和 C₁-C₁₂ 烷氧基所組成群組之取代基。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

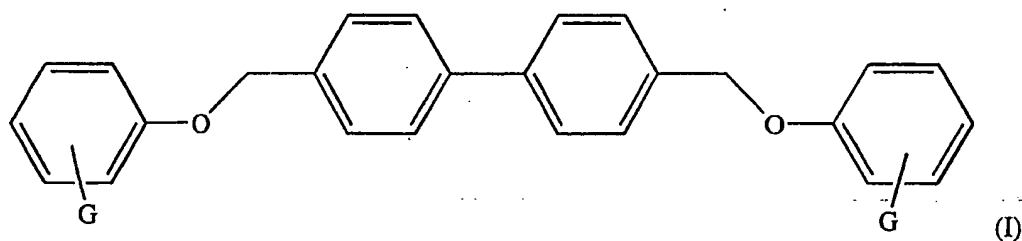
本發明係關於有用於作為液體烴及其他燃料與油之化學標記物之化合物。

【先前技術】

以各種化學標記物對石油烴及其他燃料與油進行標記係於本領域中周知。各種化合物以及大量用於偵檢該等標記物之技術已用於此目的，該等技術係例如：吸收光譜法及質譜法。例如：美國申請案公開第 2007/0184555 號揭露使用各種用於標記液態烴及其他燃料與油之有機化合物。然而，對於用於此等產品之額外的標記物化合物一直有所需求。標記物的組合可用作數位標記系統，而以該等標記物之用量比例構成經標記產品之代碼。有用於作為燃料及潤滑劑標記物之額外化合物係所欲者，以最大化可用代碼。本發明欲解決之問題為尋找有用於標記液體烴及其他燃料與油之額外標記物。

【發明內容】

本發明係提供一種具有式(I)之化合物，



其中，G 表示至少一個選自 C_1 - C_{12} 烷基和 C_1 - C_{12} 烷氧基所組成群組之取代基。

本發明進一步提供一種用於標記石油烴、生質柴油燃料或乙醇燃料之方法，該方法包含將至少一種具有式(I)之化合物加入該石油烴、生質柴油燃料或乙醇燃料中，其中，G表示氫、 C_1-C_{12} 烷基或 C_1-C_{12} 烷氧基。

【實施方式】

除非另外說明，否則百分比為重量百分比(wt%)且溫度為 $^{\circ}C$ 。濃度係以重量/重量為基準或以重量/容量(毫克(mg)/公升(L))為基準所計算之每百萬份之份數(ppm)來表示；較佳以重量/容量為基準。術語"石油烴"係指具有烴(即碳氫化合物)組成為主之產品，然而其可含有少量氧、氮、硫或磷；石油烴包含原油類以及從石油精煉過程衍生之產品；其包括，舉例而言，原油、潤滑油、液壓油、煞車油、汽油、柴油燃料、煤油、噴射機燃料及熱燃油(heating oil)。可將本發明之標記物化合物加入石油烴、生質柴油燃料、乙醇燃料、或其混合物中。生質柴油燃料為從生物衍生之含有脂肪酸烷酯(特別係甲酯)之混合物之燃料。生質柴油燃料係典型地藉由將初榨(virgin)或回收(recycled)植物油進行轉酯反應而產生，雖然亦可使用動物脂肪。乙醇燃料為含有純形式之乙醇或與石油烴混合之乙醇(如"酒精汽油(gasohol)")之任何燃料。"烷基"為具有一個至二十二個呈直鏈或分支鏈排列之碳原子之經取代或未經取代之烴基(hydrocarbyl)。較佳地，本發明之化合物係含有以其天然之同位素比例存在的元素。

於本發明之化合物中，G表示至少一個選自 C_1-C_{12} 烷基

和 C_1 - C_{12} 烷氧基所組成群組之取代基，亦即，式(I)中載有 "G" 取代基之各芳香環具有至少一個選自 C_1 - C_{12} 烷基和 C_1 - C_{12} 烷氧基所組成群組之取代基。較佳地，G 表示在各芳香環上之一個至三個可為相同或不同的取代基，較佳為兩個或三個取代基，較佳為兩個或三個相同的取代基。然而，"G" 所表示之一個或多個取代基在經 G 取代之兩個芳香環上係相同，亦即，該化合物以在中央聯苯部分(moiety)之苯環之間的對稱平面呈對稱。較佳地，G 表示至少一個選自 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基(較佳為 C_2 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基，較佳為 C_1 - C_4 烷基和 C_1 - C_4 烷氧基，較佳為 C_2 - C_4 烷基和 C_1 - C_4 烷氧基，較佳為 C_1 - C_4 烷基，較佳為 C_2 - C_4 烷基)所組成群組之取代基。較佳地，G 取代基係位於苯氧環的第 2-位置及/或第 4-位置。較佳地，G 表示兩個或三個選自 C_1 - C_6 烷基，較佳為 C_1 - C_4 烷基，較佳為甲基和乙基之取代基，亦即，各苯氧基具有兩個或三個選自該等指定基團之取代基。

於本發明之方法中，較佳每種標記物之最小量為至少 0.01 ppm，較佳為至少 0.05 ppm，較佳為至少 0.1 ppm，較佳為至少 0.2 ppm。較佳地，每種標記物之最大量為 50 ppm，較佳為 20 ppm，較佳為 15 ppm，較佳為 10 ppm，較佳為 5 ppm，較佳為 2 ppm，較佳為 1 ppm，較佳為 0.5 ppm。較佳地，於經標記之石油煙、生質柴油燃料或乙醇燃料中，標記物化合物無法經由目視方法偵檢，亦即不可能經由肉眼目視觀察顏色或其他特徵而決定該石油煙、生質柴油燃料或乙醇燃料含有標記物化合物。較佳地，標記物化合物

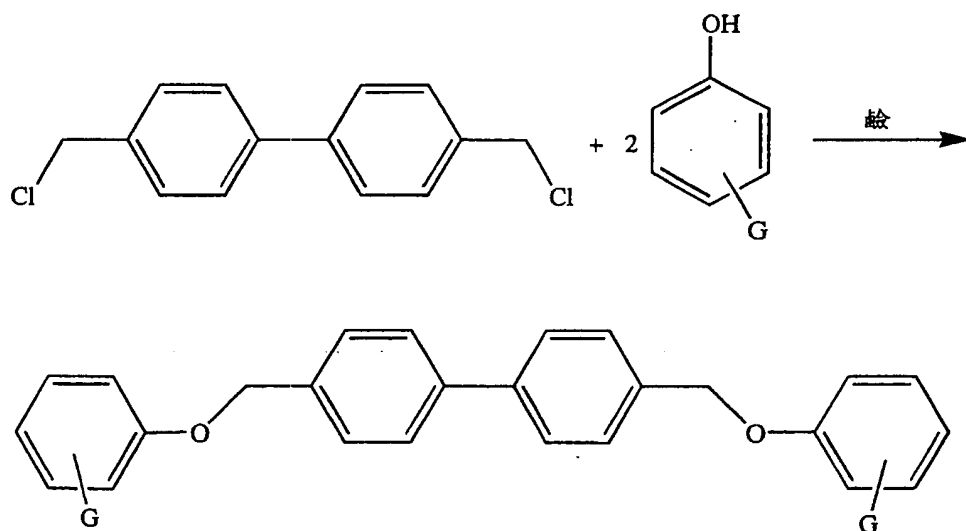
為一種通常不以作為石油煙、生質柴油燃料或乙醇燃料本身之成分，或作為用於該石油煙、生質柴油燃料或乙醇燃料之添加劑之方式存在於將添加該標記物化合物之石油煙、生質柴油燃料或乙醇燃料中之標記物化合物。

較佳地，該標記物化合物係具有至少 3 之 $\log P$ 值，其中， P 為 1-辛醇/水分配係數(partition coefficient)。較佳地，該標記物化合物具有至少 4、較佳為至少 5 之 $\log P$ 值。未曾以實驗方式測定且未於文獻中發表之 $\log P$ 值可使用 Meylan, W.M. & Howard, P. H., *J. Pharm Sci.*, vol. 84, pp. 83-92 (1995) 中揭露之方法進行估計。較佳地，該石油煙、生質柴油燃料或乙醇燃料為石油煙或生質柴油燃料；較佳為石油煙；較佳為原油、汽油、柴油燃料、煤油、噴射機燃料或熱燃油；較佳為汽油。

於本發明之一具體實施例中，此等標記物化合物係經由使用層析技術(例如：氣相層析法、液相層析法、薄層層析法、紙層析法、吸附層析法、親和層析法、毛細管電泳、離子交換及分子排除層析法)將其從石油煙、生質柴油燃料或乙醇燃料之構成分中至少部分分離而予以偵檢。層析法後接著進行下列至少一者：(i)質譜分析，及(ii)傅立葉轉換紅外光譜分析(FTIR)。較佳係經由質譜分析測定標記物化合物之身份(identity)。較佳地，質譜分析係用以偵檢石油煙、生質柴油燃料或乙醇燃料中之標記物化合物，而無須進行任何分離。或者，標記物化合物可於分析前濃縮，例如：經由蒸餾除去石油煙或乙醇之某些較具揮發性之成分。

較佳地，存在超過一種標記物化合物。多重標記物化合物之使用促進將可用於識別石油煙、生質柴油燃料或乙醇燃料之來源與其他特徵之經編碼資訊併入石油煙、生質柴油燃料或乙醇燃料中。此代碼包含標記物化合物之身份與相對量，例如：標記物化合物之固定整數比。一種、二種、三種或更多種標記物化合物可用於形成該代碼。本發明之標記物化合物可與其他類型之標記物組合，其他類型之標記物例如，可由吸收光譜法偵檢之標記物，包括美國專利案第 6,811,575 號；美國專利申請案公開第 2004/0250469 號及歐洲申請案公開第 1,479,749 號中揭露之標記物。標記物化合物係直接置於石油煙、生質柴油燃料或乙醇燃料中，或置於含有其他化合物之添加劑包裝（例如，潤滑劑用抗磨損添加劑、汽油用清潔劑等等）中，再將該添加劑包裝添加到石油煙、生質柴油燃料或乙醇燃料中。

本發明之化合物可藉由本領域中已知的方法製備。例如，可使 4,4'-雙氯甲基-1,1'-聯苯與經取代之酚根據下述反應式進行反應：



一個或多個取代基 G 可存在於酚之任何位置，例如包括，第 2-、3-、4-、2, 4-、2, 6-、2, 4, 6-、3-、5-、3, 5-、3, 4-、2, 3- 等等位置。較佳地，經取代之酚僅在第 2-及/或 4-位置具有取代基。未經取代之酚可用於製備 G=H 之化合物。

實施例

實施例 1：4, 4' -雙(3-甲基苯氧基甲基)-1, 1' -聯苯之製備

將氫氧化鉀(KOH)小粒(7.26g, 0.11mol 基於 85%活性)、二甲亞砜(DMSO)(100mL)和間甲酚(12.0g, 0.11mol)裝料於已裝備加熱包、機械攪拌器且以氮氣覆蓋之 250mL 三頸瓶中。攪拌下，使混合物升溫至 100°C 維持兩小時，其間氫氧化鉀小粒會溶解且溶液變深褐色。將固體 4, 4' -雙氯甲基-1, 1' -聯苯(12.6g, 0.05mol)以五分鐘之週期加入溶液中。添加期間，移除加熱包以促進空氣冷卻且添加之限制速率以使反應之放熱不會造成內部之溫度超過 115°C。反應混合物迅速地變成稠漿。使反應物料在 100°C 保持額外 4 小時後，在室溫攪拌混合物過夜，其間，混合物由漿體變為較液體。將反應物料注入含有 300mL 快速攪拌之水之燒杯，導致產物立即沉澱和氯化鉀(KCl)副產物溶解。藉由真空過濾且用水充分清洗以收集固體產物。將淺棕色糊狀物置於 70°C 之熱風式烘箱(forced air oven)乾燥維持數小時，提供 19.2g(97.5%)粗產物。藉由紫外光(UV)偵檢器分析產物之 GPC，證實純度非常高(>99%)。若有需要，產物

可由甲苯(250mL)再結晶，產生 18.0g(91.4%產率)之細晶體。 ^1H 和 ^{13}C -NMR、IR、GC/MS 都已確認產物之身分和純度。MP=151°C。

實施例 2 至 5：

依據相同之程序，以甲酚之對位和鄰位異構物取代間位異構物。於各種情形下， ^1H 、 ^{13}C -NMR、IR、GC/MS 與產物之身分和純度一致，也可經由對第三丁基酚製備苄基醚。

4,4'-雙(4-甲基苯氧基甲基)-1,1'-聯苯(對位異構物)；MP=206°C，二甲苯再結晶後之產率為 93.9%。

4,4'-雙(2-甲基苯氧基甲基)-1,1'-聯苯(鄰位異構物)；MP=209°C，甲苯再結晶後之產率為 93.5%。

4,4'-雙(4-第三丁基苯氧基甲基)-1,1'-聯苯；MP=218°C，甲苯再結晶後之產率為 93.5%。

4,4'-雙(苯氧基甲基)-1,1'-聯苯；MP=176°C，甲苯再結晶後之產物。

實施例 6：商用柴油燃料之標記

以 0.2ppm 之濃度，將 4,4'-雙(4-甲基苯氧基甲基)-1,1'-聯苯加入自地方 Marathon 加油站購買之商用柴油燃料中。藉由使用 Agilent DB-35ms 管柱(15 公尺 $\times$ 0.25mm ID $\times$ 0.25 μm)之 GC/MS 分析經標記之燃料。使用下述溫度程式(program)分析該等樣本：起始於 100°C，以 20°C/分鐘之升溫速度升至 280°C，於 280°C 保持 10 分鐘，之後以 20°C/分鐘之升溫速度升至 340°C，於 340°C 保持 6 分鐘，隨後以 20°C/分鐘之升溫速度最終升至 360°C，於 360°C 保持

1 分鐘。使用 SIM：394 輕易地偵檢出 4,4'-雙(4-甲基苯氧基甲基)-1,1'-聯苯。重複分析(n=10)證實有少於 6%之相對標準差(RSD)。重複此實驗，以 0.2ppm 之濃度，將 4,4'-雙(2-甲基苯氧基甲基)-1,1'-聯苯之標記物加入燃料中，經由 10 次重複分析也證實有少於 6%之相對標準差(RSD)。

實施例 7：4,4'-雙(苯氧基甲基)-1,1'-聯苯之安定性和可萃取性

使用含有 100 至 1000ppm 之標記物以及等量之鯊烯內參考標準品的二甲苯溶液，以下述方法(protocol)施行標記物的安定性及可萃取性：

洗滌：

將 95 份經標記之二甲苯與 5 份洗滌劑於 100mL 小瓶中混合。使用磁力攪拌棒溫和混合 8 小時。停止攪拌，取二甲苯溶液之等分分裝物。藉由 GC 分析，並比較標記物相對於參考(未洗滌)樣本之反應。

洗滌劑：

1)5%硫酸

2)98%硫酸

3)5% NaOH 溶液

4)50% NaOH 溶液

為了測試金屬吸附性，將 100mL 經標記之二甲苯測試溶液於室溫以 5 公克金屬切屑(shaving)處理 8 小時。再度使用 GC 分析，以測定任何流失至金屬表面之標記物。

樣本	標記物 面積	內標準品 面積	比率	標記物	改變%
控制組	117026	189727	0.62	100.00	0.00
5%NaOH	121621	197156	0.62	100.01	0.01
50%NaOH	126410	201213	0.63	101.85	1.85
5%H ₂ SO ₄	103511	196264	0.53	85.51	-14.49
98%H ₂ SO ₄	0	203658	0.00	0.00	-100.00
金屬	NA	NA	NA	104	+4

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100136426

C10L 19/18 (2006.01)

※申請日：100.10.7

※IPC 分類：C07C 43/25 (2006.01)

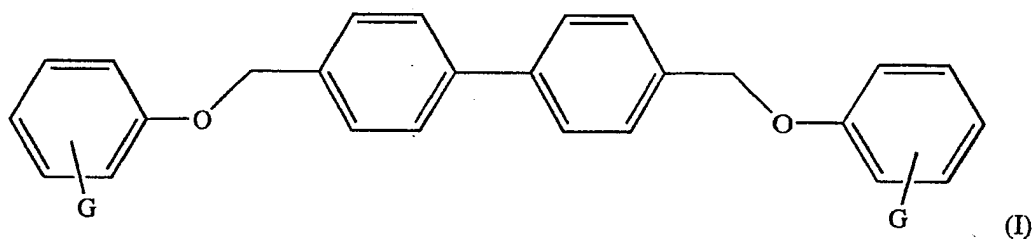
一、發明名稱：(中文/英文)

G01N 33/22 (2006.01)

液體烴及其他燃料與油之二苯基苄基醚標記物化合物
BIPHENYL BENZYL ETHER MARKER COMPOUNDS FOR LIQUID
HYDROCARBONS AND OTHER FUELS AND OILS

二、中文發明摘要：

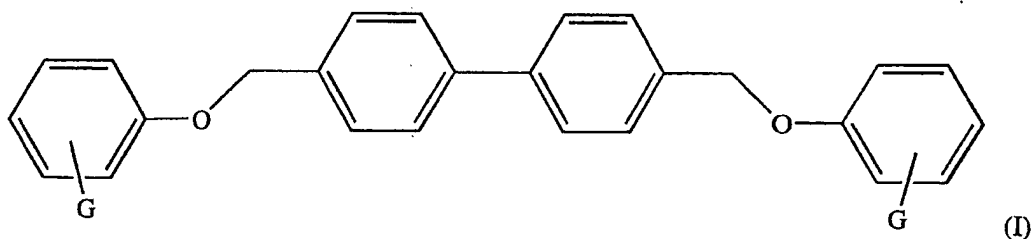
一種具有式(I)之化合物，



其中，G 表示至少一個選自 C₁-C₁₂ 烷基和 C₁-C₁₂ 烷氧基所組成群組之取代基。

三、英文發明摘要：

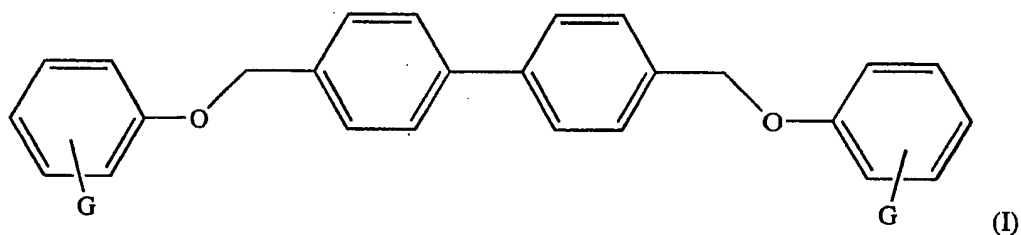
A compound having formula (I)



wherein G represents at least one substituent selected from the group consisting of C₁-C₁₂ alkyl and C₁-C₁₂ alkoxy.

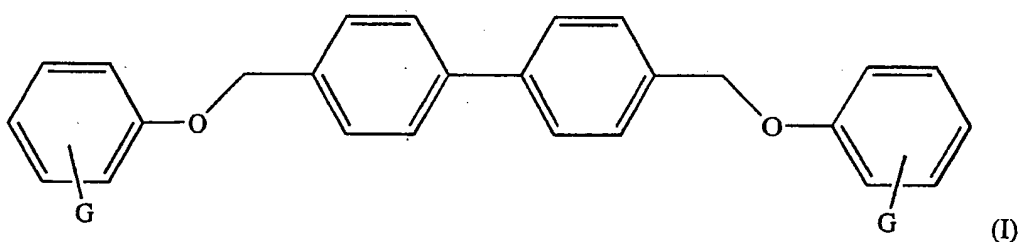
七、申請專利範圍：

1. 一種具有式(I)之化合物，



其中，G 表示至少一個選自 C_1 - C_{12} 烷基和 C_1 - C_{12} 烷氧基所組成群組之取代基。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之化合物，其中，G 表示至少一個選自 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基所組成群組之取代基。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之化合物，其中，G 表示兩個或三個選自 C_1 - C_6 烷基所組成群組之取代基。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之化合物，其中，G 表示兩個或三個選自 C_1 - C_4 烷基所組成群組之取代基。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之化合物，其中，G 表示兩個或三個甲基或兩個或三個乙基。
6. 一種用於標記石油煙、生質柴油燃料或乙醇燃料之方法，該方法包含將至少一種具有式(I)之化合物加入該石油煙、生質柴油燃料或乙醇燃料中：



其中，G 表示氫或至少一個選自 C_1-C_{12} 烷基和 C_1-C_{12} 烷氧基所組成群組之取代基。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中，每種式(I)化合物係以 0.05ppm 至 20ppm 之濃度存在。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中，G 表示氫或至少一個選自 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 烷氧基所組成群組之取代基。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之方法，其中，G 表示兩個或三個選自 C_1-C_4 烷基所組成群組之取代基。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中，G 表示兩個或三個甲基或兩個或三個乙基。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(本案無圖式)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

