PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:
2003 - 1728

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
C 10 L 1/00

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **19.12.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **20.12.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10063955**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.11.2003**
(Věstník č. 11/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/EP01/15044**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/050216**

(71) Přihlašovatel:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:
Vamvakaris Christos, Mannheim, DE;
Schneider Patrik, Schwalbach, DE;
Wagenblast Gerhard, Wachenheim, DE;
Merger Roland, Bad Schönborn, DE;
Kräh Claudia, Mutterstadt, DE;

(74) Zástupce:
Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob značení minerálních olejů

(57) Anotace:

Způsob značení minerálních olejů přidáváním alespoň jednoho prvního makeru, při kterém se přidává ještě alespoň jeden druhý maker, který se nedá z uhlovodíku úplně odstranit za podmínek odstraňování prvního makeru nebo makerů. Uhlovodíky, které se označí tímto způsobem a roztoky, obsahující alespoň jeden první a alespoň jeden druhý maker, jak jsou uvedeny pro způsob, a pokud je to žádoucí, s příměsí dalších přísad pro značení uhlovodíků.

CZ 2003 - 1728 A3

2003-1428

Způsob značení minerálních olejů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu značení uhlovodíků přidáváním alespoň jednoho prvního markeru, při, kterém se do uhlovodíků přidává alespoň jeden druhý marker, který nemůže být z uhlovodíků úplně odstraněn za podmínek odstraňování prvního markeru nebo markerů.

Vynález se také týká uhlovodíků, které již jsou značeny takovým způsobem a roztoků ke značení uhlovodíků, přičemž tyto roztoky obsahují alespoň jeden první marker a alespoň jeden druhý marker, jak jsou definovány ve způsobu podle vynálezu plus, pokud je to žádoucí, další přísady.

Dosavadní stav techniky

Značení uhlovodíků, např. produktů rafinace naftyl, se obecně provádí za účelem kontroly poplatků, neboť jeden a ten samý produkt může být zdaněn různě v závislosti na účelu, ke, kterému má být používán. Tudíž topné oleje se obvykle značí, neboť jsou zdaněny méně, než nafta pro dieselové motory, která má identické složení. Nicméně rozdíl mezi cenou topného oleje nafty pro dieselové motory o stejném složení představuje lákadlo pro ilegální mísení dieselového paliva s topným olejem, a uvádění této směsi do oběhu jako naftu pro dieselové motory po odstranění markeru.

Pro značení uhlovodíků, zejména minerálních olejů byla navržena řada způsobů značení a markerů nebo jejich směsí.

27.08.03

Proto například kyselinou-extraktovatelné markery, vhodné pro značení uhlovodíků nebo minerálních olejů, jsou popsány v EP 0 519 270, EP 0 679 710, EP 0 803 563, EP 0 989 164, WO 94/11 466, WO 95/07460, WO 95/17483 a US 4 209 302 a kyselinou extrahovatelná barviva, která se dá také použít jako markery, jsou popsána v DE-A 2 129 590.

Markery, které se dají extrahovat při zásaditých podmínkách, jsou popsány v patentových dokumentech US 3 764 273, US 5 252 106, EP 0 509 818, WO 94/21 752 a WO 95/10 581.

Markery se obecně detekují vizuálně podle koncentrace v extraktu a/nebo reakcí s vhodnými činidly, při nichž se tvoří barevné reakční produkty.

WO 94/02 570, WO 99/56 125, WO 99/558 051, US 5 525 516 a US 5 710 046 popisují způsoby značení uhlovodíků nebo minerálních olejů s použitím markerů, které absorbují záření nebo fluoreskují v infračervené oblasti spektra a lze je detekovat touto cestou.

Vážnou nevýhodou těchto způsobů značení, při kterém je detekce markeru spojena s extrakčním krokem, je to, že přesně takovou extrakci může také udělat ten, kdo provádí ilegální odstraňování markeru (dále též "třetí strana").

Předmětem vynálezu je poskytnout způsob značení uhlovodíků, který umožňuje detekovat značení dokonce i po odstranění prvního (prvních) markeru(ů) a/nebo dělá odstraňování značení ekonomicky neschůdné.

27.08.03

Zjistili jsme, že tohoto cíle lze dosáhnout způsobem značení uhlovodíků podle vynálezu, jak je dále popsán.

Podstata vynálezu

Konkrétně se při způsobu podle vynálezu používá alespoň jeden druhý marker, který má maximum absorpce záření při vlnové délce pod 500 nm. Druhé markery, které se takto chovají, se ale těžko detekují vizuálně nebo je jejich vizuální detekce ve většině uhlovodíků zcela neproveditelná, zejména v minerálních olejích a speciálně tehdy, pokud se přidávají v obvyklých koncentracích.

Pro účely vynálezu jsou uhlovodíky produkty, které jsou obecně získávány při rektifikaci ropy. Patří mezi ně například, propan, butan, pentan, hexan, heptan, oktan, isooktan, benzen, toluen, xylen, etylbenzen, tetralin, dekalin nebo dimetylnaftalen. Konkrétně jde zejména o minerální oleje, například spalovací pohonné hmoty jako je benzín, kerosin nebo motorová nafta nebo oleje jako je topný olej nebo motorový olej.

Dále, jde často o produkty v tom stavu, v jakém se získávají zpracováním různých typů rostlin, např. řepkový nebo slunečnicový olej. Takové produkty jsou také známy jako "bionafta".

Za normálních podmínek se uhlovodíky vyskytují v kapalném nebo plynném stavu. Plynné uhlovodíky, např. propan nebo butan, se dají zkapalnit například stlačením.

27.08.03

Zde je třeba připomenout, že uhlovodíky jsou často dodatečně barveny pomocí barviv (rozpouštědla). To umožňuje, například v sektoru minerálních olejů, přímé vizuální rozpoznání výrobce, od, kterého ten který minerální olej pochází nebo fiskální klasifikaci, do, které daný výrobek spadá. Nicméně "barevné kódování" není značením ve smyslu vynálezu. V kontrastu s tím, markery používané podle vynálezu jsou obvykle látky, které nejsou přímo vizuálně rozpoznatelné, ale lze je detekovat pouze specifickou detekční metodou. Ačkoliv takovéto markery mohou být také zabarveny, nejsou v důsledku nízké koncentrace v uhlovodíku pozorovatelné jako zabarvení uhlovodíku nebo pomocí přidaného nebo přidaných barviva nebo barviv (rozpouštědlo).

Vlastnosti druhého markeru, který "nelze úplně odstranit z uhlovodíků za podmínek odstranění prvního markeru nebo markerů" musí být takové, aby při odstranění prvního markeru vždy zůstala detekovatelná residuální koncentrace druhého markeru v uhlovodíku. Tato residuální koncentrace by měla být obvykle alespoň 25 % původní koncentrace, aby druhý marker mohl být ještě po odstranění prvního markeru spolehlivě detekován ve vhodně nízké koncentraci druhého markeru. Nicméně, koncentrace může v některých případech klesnout i pod toto minimum. Tomu je tak například v případě, že je dostupný mimořádně citlivý způsob detekce pro druhý marker, kterého se to týká.

Pro účely vynálezu termín "odstranit" první marker znamená provést jakýkoliv chemický a/nebo fyzikální proces, který vede k úplné nebo virtuálně úplné eliminaci prvního markeru. Tímto procesem může být separace prvního markeru z uhlovodíku chromatografickými způsoby, extrakcemi pomocí různých rozpouštědel nebo směsí rozpouštědel, destilačními

procesy nebo filtracemi s použitím materiálů, které adsorbují první markery použitého typu nebo oxidační nebo redukční destrukcí nebo fotolytickým rozkladem prvního markeru, s nebo bez přídavného působení oxidačních činidel jako je (popřípadě atmosférický) kyslík. První marker se také dá převést napřed na derivát, který se pak z uhlovodíku odstraní fyzikálním nebo chemickým procesem.

Při použití směsi markerů podle vynálezu musí po provedení fyzikálních a/nebo chemických procesů, které byly zmíněny shora formou příkladů odstranění prvního markeru, zůstat ve značeném produktu dostatečné množství druhého markeru, aby mohl být detekován.

Výraz "úplná nebo virtuálně úplná eliminace" znamená, pro účely vynálezu, že první marker není již nadále rozpoznatelný, například vizuálně není jeho zbarvení vidět v uhlovodíku, ale před touto eliminací rozpoznatelný byl, nebo že první marker se už nedá rozpoznat optickou detekcí, například fluorescenčními detektory, ale byl před tím těmito metodami rozpoznatelný, nebo že detekce tohoto markeru již není nadále možná extrakcí derivátu, na který byl marker popřípadě převeden, nebo že proces, určený k tomuto účelu není dále schůdný, ačkoliv před tím byl.

Při výhodném provedení způsobu podle vynálezu se první marker nebo první markery mohou odstranit v kyselých nebo zásaditých podmínkách a druhý marker nebo markery nemohou být odstraněn úplně v odpovídající podobě v kyselých nebo zásaditých podmínkách nebo druhý marker nebo markery nemohou být odstraněn úplně uhlovodíků ani v kyselých ani zásaditých podmínkách.

Jestliže pak v tomto výhodném provedení první marker může být odstraněn v kyselých podmínkách, druhý marker nemůže být odstraněn úplně v kyselých podmínkách ani při použití jak kyselých, tak i zásaditých podmínek. V tomto posledním případě uhlovodíků, značených způsobem podle vynálezu, také nemůže být uvolněn druhý marker kombinací působení kyselými a pak zásaditými vlivy. Analogická situace je tehdy, když se aplikuje první marker, schopný být odstraněn za zásaditých podmínek.

Pro uvedené účely jsou "kyselými" nebo "zásaditými" podmínkami míněny zejména působení látkami, které působí jako Brönstedovy a/nebo Lewisovy kyseliny nebo mají zásaditých charakter a působí bazicky na uhlovodíky, které jsou smíchány s markerem(ry).

Kyselými látkami jsou v těchto případech například plynné halogenovodíky, například chlorovodík nebo bromovodík a plynný sirovodík, a také odpovídající roztoky, které mohou být například vodné, alkoholické a éterové, může to být plynný oxid siřičitý a plynný nebo pevný oxid sírový a také odpovídající roztoky například ve vodě, alkoholech a éterech, rozpouštědel prosté kyseliny jako je sírová, dusičná nebo fosforečná kyselina a také odpovídající roztoky, například ve vodě, alkoholy a étery, amoniové soli a jejich roztoky, například ve vodě, v alkoholech a v éterech, plynný nebo kapalný oxid uhličitý a také jeho roztoky, například ve vodě a pokud je to žádoucí, alkoholech a éterech, Lewisovy kyseliny, halogenidy kovů, např. chloridy a bromidy hořčíku, titanu, železa, mědi, zinku, hliníku nebo křemíku a dále, pokud je to možné, jejich odpovídající roztoky například, ve vodě, v alkoholech a éterech.

Zásaditými látkami ve shora uvedeném smyslu, jsou například hydroxidy, hydrogenuhličitany a uhličitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin, alkalické fosforečnany a dále, pokud je to možné, odpovídajíc roztoky , například ve vodě, alkoholech a éterech, hydridy amonné, hydridy primárních, sekundárních a terciárních aminů a alkalických kovů a kovů alkalických zemin a také, pokud je to možné, odpovídající roztoky, například ve vodě, alkoholech a éterech.

Pro účely vynálezu znamená termín "odstranitelné" v kyselých nebo zásaditých podmínkách to, že působení kyselých nebo zásaditých látek, zmíněných shora formou příkladů, převede první marker do formy, která umožňuje jeho úplnou nebo virtuálně úplnou eliminaci některým chemickým a/nebo fyzikálním procesem. Toto se analogicky aplikuje na "odstranitelnost" nebo "neodstranitelnost" druhého markeru.

V dalším výhodném provedení způsobu podle vynálezu se první marker nebo markery mohou odstranit pomocí vodných kyselých nebo vodných zásaditých extrakčních činidel a druhý marker nebo markery nemohou být odstraněny úplně v odpovídající podobě cestou použití vodných kyselých nebo vodných zásaditých extrakčních činidel nebo druhý marker nebo markery nemohou být z uhlovodíků odstraněny úplně ani pomocí vodných kyselých extrakčních činidel, ani pomocí vodných zásaditých extrakčních činidel.

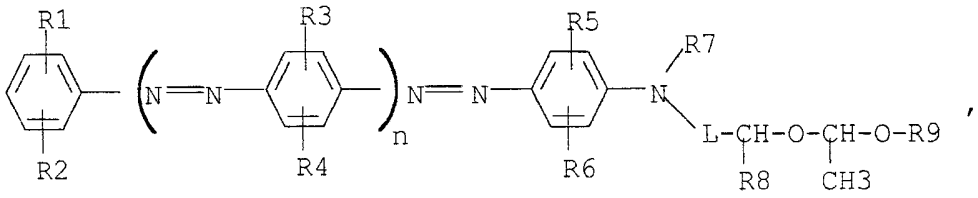
Kyselinou-extraktovatelné markery, které se dají použít jako možné první markery pro účely tohoto provedení způsobu podle vynálezu jsou popsány ve shora citovaných dokumentech EP 0 519 270, EP 0 679 710, EP 0 803 563,

EP 0 989 164, WO 94/11 466, WO 95/07 460, WO 95/17 483, US 4 209 302 a v DE-A 2 129 590.

Následující výčet kyselinou-extrahovatelných markerů a definice případných proměnných byly přejaty z příslušných citovaných dokumentů pro účely vyjasnění jejich charakterizace. Pro účely vyjasnění specifických významů a výhodných významů těchto proměnných se tyto dotčené dokumenty přímo začleňují do popisu formou odkazu.

Specifické příklady možných kyselinou-extrahovatelných markerů jsou:

Z EP 0 519 270, azosloučeniny vzorce



kde n je nula nebo 1,

R^1, R^2, R^3 a R^5 jsou shodné nebo různé a jsou každý, nezávisle jeden na druhém, vodík, C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-alkoxy, halogen nebo nitro,

R^4 a R^6 jsou shodné nebo různé a jsou každý, nezávisle jeden na druhém, vodík, C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-alkoxy, halogen, nitro nebo C_1-C_4-alkanoylamino,

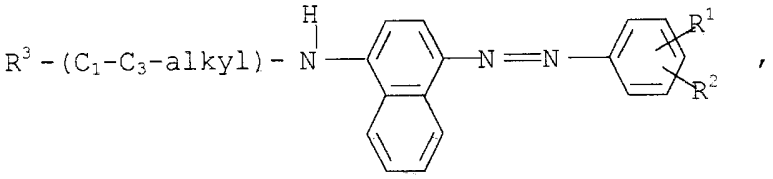
R^7 je C_1-C_4-alkyl,

R^8 je vodík nebo C_1-C_4-alkyl,

R^9 je C_1-C_{18}-alkyl nebo cyklohexyl a

L je C_1-C_3-alkylen,

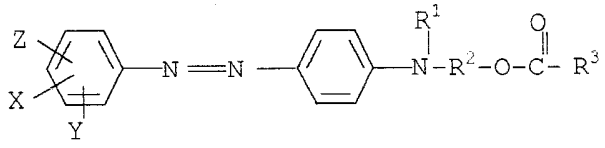
z EP 0 679 710, azosloučeniny vzorce



kde R^1 a R^2 jsou vybrány ze souboru, do, kterého patří vodík, metyl, etyl, metoxy, halogen, kyano a nitro, a

R^3 je vybrány ze souboru, do, kterého patří metyl, metoxy, metoxyetoxy a morfolino,

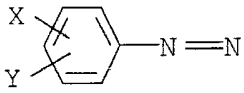
z EP 0 803 563, azosloučeniny vzorce



kde R^1 je C_1-C_3-alkyl, R^2 je C_1-C_3-alkylen a R^3 je C_1-C_2-alkyl,

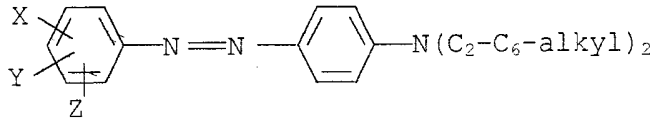
X a Y jsou shodné nebo různé a jsou vybrány ze souboru, do, kterého patří vodík, C_1-C_3-alkyl, C_1-C_3-alkoxy, halogen a nitro, a

Z je vodík nebo skupina vzorce



kde X a Y jsou, jak je definováno shora,

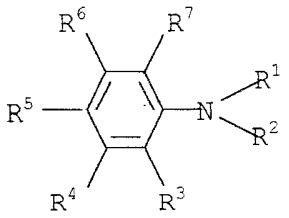
z EP 0 989 164, azosloučeniny vzorce



kde X a Y jsou shodné nebo různé a jsou každý vybrán ze souboru, do, kterého patří vodík, metyl, etyl, isopropyl, butyl, metoxy,halogen a nitro, a

Z je vodík nebo amino,

z WO 94/11466, anilinů vzorce



kde R^1 a R^2 jsou každý, nezávisle jeden na druhém, vodík, C_1-C_{18}-alkyl, které popřípadě mohou být substituovaný nebo nesubstituovaný a popřípadě může být přerušen 1 až 3 kyslíkovými atomy jako éterovou funkční skupinou nebo jednou až třemi C_1-C_4-alkyliminoskupinami, C_3-C_{18}-alkenyly, substituovaný nebo nesubstituovaný fenyl, nebo R^1 a R^2 spolu s dusíkovým atomem, na který jsou navázány, tvoří 5- nebo 6-členný nasycený heterocyklický radikál, který může

obsahovat další heteroatom, nebo R^1 může také být a radikál vzorce OL^1 nebo NL^1L^2, kde L^1 a L^2 jsou každý, nezávisle jeden na druhém, vodík, substituovaný nebo nesubstituovaný C_1-C_{18}-alkyl, C_3-C_{18}-alkenyl nebo substituovaný nebo nesubstituovaný fenyl,

R^3 a R^7 jsou každý, nezávisle jeden na druhém, vodík, substituovaný nebo nesubstituovaný C_1-C_{18}-alkyl, C_2-C_{18}-alkenyl, kyano, nitro, formyl, substituovaný nebo nesubstituovaný C_2-C_4-alkanoyl, formylamino, substituovaný nebo nesubstituovaný C_2-C_4-alkanoylamino, benzoylamino nebo radikál vzorce OL^1, CH_2COOL^1, NL^1L^2, SL^1 nebo $SO_2NL^1L^2$, kde L^1 a L^2 jsou každý, jak je definováno shora, nebo spolu s R^2 tvoří C_2-C_3-alkylen, které popřípadě mohou být substituovaný nebo nesubstituovaný jednou až třemi metylovými skupinami, nebo C_2-C_3-alkenylen, které popřípadě mohou být substituovaný nebo nesubstituovaný fenylem,

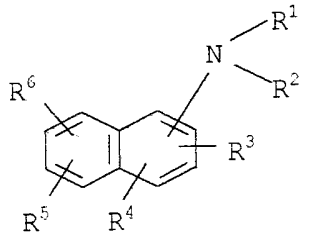
R^4 je vodík, substituovaný nebo nesubstituovaný C_1-C_{18}-alkyl, C_2-C_{18}-alkenyl, nitro nebo radikál vzorce OL^1, NL^1L^2, $COOL^1$ nebo $SO_2NL^1L^2$, kde L^1 a L^2 jsou každý, jak je definováno shora, a

R^5 a R^6 jsou každý, nezávisle jeden na druhém, vodík, substituovaný nebo nesubstituovaný C_1-C_{18}-alkyl, C_2-C_{18}-alkenyl, substituovaný nebo nesubstituovaný fenyl, nitro, formylamino, substituovaný nebo nesubstituovaný C_2-C_4-alkanoyl, formylamino substituovaný nebo nesubstituovaný C_2-C_4-alkanoylamino, benzoylamino nebo radikál vzorce OL^1, NL^1L^2, $SO_2NL^1L^2$, SO_2L^3, COL^1 nebo $COOL^1$, kde L^1 a L^2 jsou každý, jak je definováno shora a L^3 je substituovaný nebo nesubstituovaný C_1-C_{18}-alkyl, C_3-C_{18}-alkenyl nebo substituovaný nebo nesubstituovaný fenyl,

27.08.03

s podmínkou, že alespoň jeden z radikálů R^3, R^5 a R^7 je vodík,

z WO 95/07460, naftylaminy vzorce

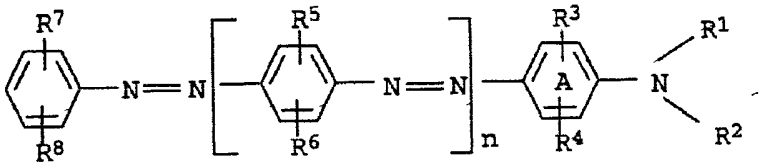


kde R^1 a R^2 jsou každý, nezávisle jeden na druhém, vodík, C_1-C_{18}-alkyl, které popřípadě mohou být substituovaný nebo nesubstituovaný a popřípadě může být přerušen 1 až 3 kyslíkovými atomy jako éterovou funkční skupinou nebo 1 až 3 C_1-C_4-alkylimino skupinami, C_5-C_7-cykloalkyl, C_3-C_{18}-alkenyl, substituovaný nebo nesubstituovaný fenyl, nebo R^1 a R^2 spolu s dusíkovým atomem, ke kterému jsou připojeny, tvoří 5-ti nebo 6-ti členný nasycený heterocyklický radikál, který může obsahovat další heteroatom, a

R^3, R^4, R^5 a R^6 jsou každý, nezávisle jeden na druhém, vodík, C_1-C_8-alkyl, benzyl, kyano, nitro, C_1-C_4-alkanoyl, C_1-C_4-alkanoylamino, benzoylamino, hydroxysulfonyl nebo radikál vzorce OL^1, $COOL^1$, NL^1L^2 nebo $CONL^1L^2$, kde L^1 a L^2 jsou každý vodík, substituovaný nebo nesubstituovaný C_1-C_8-alkyl, C_5-C_7-cykloalkyl nebo substituovaný nebo nesubstituovaný fenyl, nebo R^3 spolu s R^2 může tvoří C_3-alkylen, který popřípadě může být nesubstituovaný nebo substituovaný hydroxyskupinou, přičemž jestliže radikály NR^1R^2 a NL^1L^2 jsou v polohách peri-, R^1 a L^1 mohou také spolu tvořit isopropyliden,

z WO 95/17483, azobarviva vzorce:

27.08.03



kde kruh A popřípadě může být benzo-kondenzovaný,

n je nula nebo 1,

R^1 je vodík nebo C_1-C_{15}-alkyl, který popřípadě může být přerušen 1 až 4 kyslíkovými atomy jako éterovou funkční skupinou,

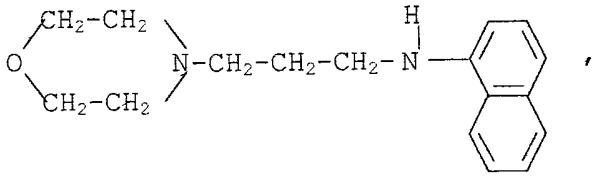
R^2 je C_1-C_{15}-alkyl, který popřípadě může být přerušen 1 až 4 kyslíkovými atomy jako éterovou funkční skupinou, nebo je radikál vzorce $L\text{-}NX^1X^2$, kde L je C_2-C_8-alkylen a X^1 a X^2 jsou každý, nezávisle jeden na druhém, C_1-C_6-alkyl nebo spolu s dusíkovým atomem, ke kterému jsou navázány, může tvořit 5- nebo 6-členný nasycený heterocyklický radikál, který může dále v kruhu obsahovat kyslíkový atom,

R^3, R^4, R^5, R^6 a R^7 jsou každý, nezávisle jeden na druhém, vodík, C_1-C_{15}-alkyl nebo C_1-C_{15}-alkoxyskupina a

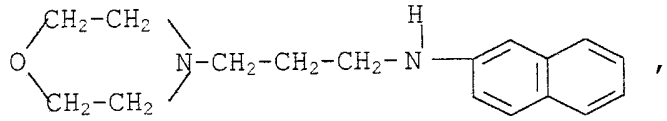
R^8 je vodík, C_1-C_{15}-alkyl, C_1-C_{15}-alkoxy, kyanoskupina, nitroskupina nebo radikál vzorce $COOX^3$, kde X^3 je vodík, C_1-C_{15}-alkyl, který popřípadě může být přerušen 1 až 4 kyslíkovými atomy jako éterovou funkční skupinou, nebo je radikál vzorce $L\text{-}NX^1X^2$, kde L, X^1 a X^2 jsou každý, jak jsou definovány shora,

27.08.03

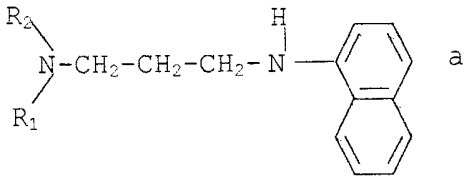
z US 4 209 302, naftylaminové deriváty vybrané ze skupiny, která sestává z



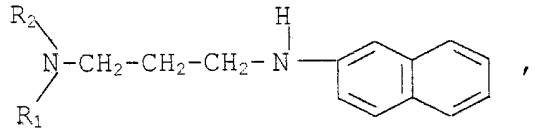
,



,



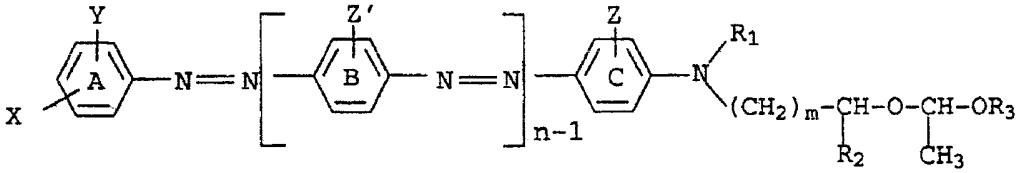
a



,

kde R_1 a R_2 může každý být vodík nebo alkyl, které mají z jednou to 20 uhlíkových atomů,

a z DE-A 2 129 590, azosloučeniny vzorce



kde m je z 1 až 3,

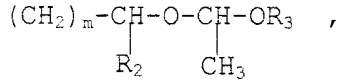
n je 1 nebo 2,

X je vodík atom nebo nitroskupina,

Y je vodík nebo atom chloru, nitroskupina, nižší alkyl nebo nižší alkoxyskupina, které mají z 1 až 3 uhlíkových atomů,

Z a Z' jsou každý vodík nebo atom chloru, nižší alkyl nebo nižší alkoxyskupina, které mají z 1 až 3 uhlíkových atomů nebo nižší acylaminoskupina,

R_1 je alkylskupina nebo skupina



$(CH_2)_m-CH(R_2)-O-CH(CH_3)-OR_3$,

R_2 je vodík atom nebo nižší alkyl skupina, které mají z 1 až 3 uhlíkových atomů a

R_3 je alkyl skupina, které mají z 1 až 18 uhlíkových atomů nebo cykloalkyl skupina,

kde aromatické kruhy A, B a C mohou popřípadě nést další ve vodě nerozpustné substituenty.

Markery, které se dají extrahovat ze zásaditých podmínkách a mohou se použít jako první markery pro účely tohoto provedení vynálezu, jsou popsány ve shora citovaných dokumentech US 3 764 273, US 5 252 106, EP 0 509 818, WO 94/21 752 a WO 95/10 581.

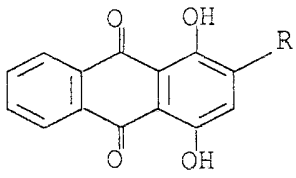
V následujícím výčtu zásadou-extrahovatelných markerů jsou významy příslušných proměnných převzaty z příslušných citovaných dokumentu, což bylo provedeno pro

jasné vysvětlení příkladu. Pro nalezení specifických významů a výhodných významů proměnných jsou zde údaje ze všech citovaných dokumentů přímo začleněny do popisu formou odkazu.

Specifické příklady možných zásadou-extrahovatelných markerů jsou:

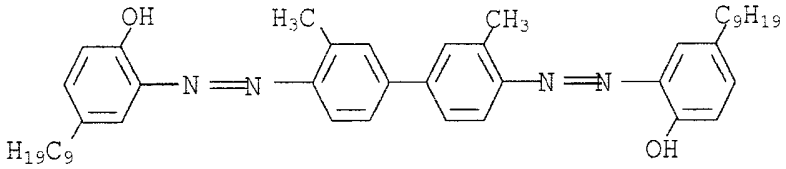
z US 3 764 273, sloučeniny vybrané ze skupiny, do, které patří

Chinizariny vzorce

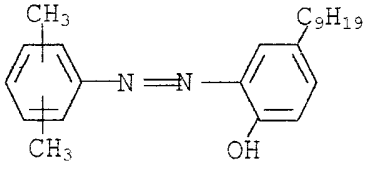


kde R je alkylový radikál, které mají 1 až 20 uhlíkových atomů nebo furfurylový radikál,

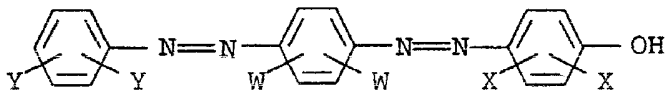
azobarvivo vzorce



a azobarvivo vzorce

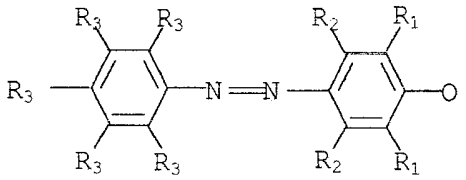


z US 5,252,106, azosloučeniny vzorce



kde radikály W jsou vybrané ze skupiny, do, které patří C_1-C_3-alkoxy a vodík, s podmínkou , že alespoň jednou radikál W je C_1-C_3-alkoxy, a radikály X a Y jsou shodné nebo různé a jsou vybrané ze skupiny, do, které patří vodík, alkyl, substituovaný alkyl, alkenyl, substituovaný alkenyl, aryl, substituovaný aryl, kondenzovaný aryl, substituovaný kondenzovaný aryl, halogen, nitro, kyano a alkoxy,

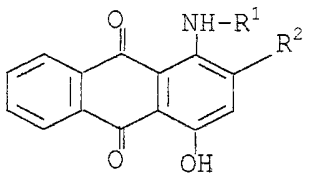
z EP 0 509 818, azosloučeniny vzorce



,

kde skupiny R_1 a R_2 jsou shodné nebo různé a jsou každá vodík nebo C_1-C_7-alkyl skupina, s alespoň jedním radikálem R_1 , kterým je C_3-C_7-alkyl skupina, a skupiny R_3 jsou shodné nebo různé a jsou každá vodík, nitroskupina, chlor, brom, fluor, kyanoskupina a etyl nebo metyl, s alespoň jedním substituentem R_3 , která je vybrána ze souboru, do, kterého patří nitroskupina, chlor, brom, fluor a kyanoskupina,

z WO 94/21752, antrachinony vzorce

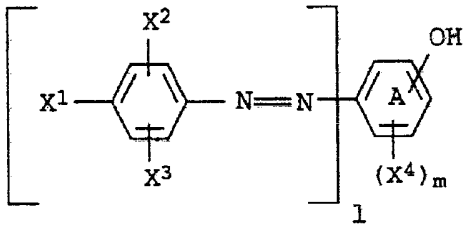


,

kde R^1 je vodík, C_1-C_{18}-alkyl, který popřípadě může být nesubstituovaný nebo substituovaný kyanoskupinou nebo fenyl, který popřípadě může být nesubstituovaný nebo substituovaný C_1-C_4-alkylem, hydroxy nebo C_1-C_4-alkoxy, a

R^2 je vodík nebo radikál vzorce X-R^3, kde X je kyslík nebo síra a R^3 je C_1-C_{18}-alkyl, který popřípadě může být nesubstituovaný nebo substituovaný hydroxyskupinou, kyanoskupinou nebo fenylem a popřípadě může být přerušen 1 až 3 kyslíkovými atomy jako éterovou funkční skupinou nebo 1 až 3 N-(C_1-C_4-alkyl)iminoskupinami nebo fenyl, které popřípadě mohou být nesubstituovaný nebo substituovaný by C_1-C_4-alkyl, hydroxy, C_1-C_4-alkoxy, (C_1-C_4-monokarbamoyl nebo dialkylkarbamoyl)-C_1-C_4-alkoxy nebo C_1-C_8-monoalkylsulfamoyl nebo dialkylsulfamoyl, přičemž zde uvedené alkylskupiny mohou popřípadě může být přerušeny 1 až 3 kyslíkovými atomy jako éterovou funkční skupinou,

a z WO 95/10581, azobarviva vzorce



kde kruh A popřípadě může být benzo-kondenzovaný a

l je 1 nebo 2,

m je z 1 až 4,

27.08.03

X^1 je vodík, C_1-C_4-alkyl, kyanoskupina, nitroskupina nebo fenylazoskupina, která popřípadě může být substituovaná nebo nesubstituovaná jednou nebo dvěma C_1-C_4-alkylovými skupinami,

X^2 je vodík, C_1-C_4-alkyl, kyano, nitro, C_1-C_4-alkoxy nebo C_1-C_{16}-alkoxykarbonyl,

X^3 je vodík, C_1-C_4-alkyl, kyano nebo C_1-C_{16}-alkoxykarbonyl a

X^4 je vodík, hydroxy, C_1-C_8-alkyl, který popřípadě může být nesubstituovaný nebo substituovaný fenylem, C_1-C_4-alkoxyskupina, aminoskupina, C_1-C_4-dialkylaminoskupina nebo C_1-C_{16}-monoalkylaminokupina, jejíž alkylový řetězec popřípadě může být přerušen 1 až 3 kyslíkovými atomy jako éterovou funkční skupinou.

Jestliže v tomto výhodném provedení je první marker odstranitelný vodnými kyselými extrakčními činidly, druhý marker není kyselými extrakčními činidly úplně odstranitelný a není odstranitelný ani vodnými kyselými extrakčními činidly a vodnými zásaditými extrakčními činidly. V tomto posledním případě jsou uhlovodíky označeny způsobem podle vynálezu tak, že se nedá druhý marker odstranit ani kombinací vodné kyselé extrakce a následné vodné zásadité extrakce. V situaci analogické případu prvního markeru může být odstraněn pomocí vodných zásaditých extrakčních činidel.

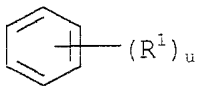
Pro účely vynálezu termín "vodné" (kyselý nebo zásaditý) extrakční činidlo znamená takové extrakční činidlo, které má obsah vody vyšší než suma obvyklých (reziduálních) obsahů vody v jednotlivých složkách.

27.08.03

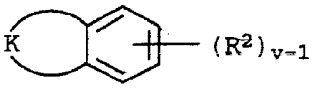
V mimořádně výhodném provedení způsobu podle vynálezu nemůže být druhý marker nebo markery odstraněn úplně z uhlovodíků ani v kyselých podmínkách ani v zásaditých podmínkách nebo ani pomocí vodných kyselých extrakčních činidel ani pomocí vodných zásaditých extrakčních činidel.

To prakticky znamená, že uhlovodíky, které jsou označeny tímto způsobem, nelze zbavit druhého markeru ani kombinací kyselých a následně zásaditých činidel nebo kombinací zásaditých a následně kyselých činidel, ani kombinací vodné kyselé extrakce a následné vodné zásadité extrakce, ani kombinací vodné zásadité extrakce a následné vodné kyselé extrakce.

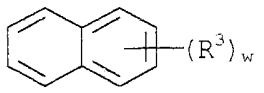
Při způsobu podle vynálezu a jeho výhodných a mimořádně výhodných provedeních je důležité použít druhé markery, vybrané ze skupiny, do, které patří sloučeniny vzorce Ia


(Ia),

vzorce Ib


(Ib),

a vzorce Ic


(Ic),

kde proměnné mají následující významy:
u, v a w jsou 1, 2 nebo 3,

27.08.03

R^1, R^2 a R^3 jsou 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'- nebo CN, kde jestliže u a w jsou větší než 1 a v je rovno 3, tak radikály R^1, R^3 a R^2 mohou v každém případě být shodné nebo různé,

L je C_1-C_{20}-alkyl,, ve kterém CH_2 skupiny popřípadě může být nahrazen kyslíkovými atomy, s podmínkou , že alespoň dva z uhlíkových atomů jsou v každém případě umístěny mezi kterékoliv takové kyslíkové atomy a mezi kterékoliv takové kyslíkové atomy a jakékoliv heteroatoms, které popřípadě mohou být vázány na L, a/nebo, kde nesousední CH2 skupiny popřípadě mohou být nahrazeny karbonylovými skupinami, s podmínkou, že alespoň jedna CH nebo CH_2 skupina je umístěna mezi takovéto karbonylové skupiny a jakékoliv karbonylové skupin, vázané na L,

R' je vodík nebo je jak je definováno pro L,

a R' a L může, jestliže jsou přítomny více než jednou, v radikálech R^1, R^2 a/nebo R^3, v každém případě mohou být shodné nebo různé, a

K je C_3-C_5-alkylen, ve kterém CH_2 skupina popřípadě může být nahrazena kyslíkovým atomem a/nebo, ve kterém až dvě nesousedící CH_2 skupiny mohou být nahrazeny karbonylovými skupinami.

Zejména jsou výhodné druhé markery, vybrané ze skupiny, do které patří sloučeniny látky shora uvedených vzorců Ia, Ib a Ic, kde

u, v a w jsou 1 nebo 2,

R^1, R^2 a R^3 jsou L, L-O-, L-O-C(O)- nebo R'-C(O)-, kde, jestliže u a w jsou 2, radikály R^1 a R^3 může v každém případě být shodné nebo různé,

L je C_1-C_{10}-alkyl, ve kterém CH_2 skupiny popřípadě mohou být nahrazeny kyslíkovými atomy, s podmínkou, že alespoň dva uhlíkové atomy jsou v každém případě umístěny mezi takovéto kyslíkové atomy a mezi takovýto kyslíkový atom a libovolný heteroatom, který popřípadě může být navázán na L,

a/nebo, ve kterém nesousedící CH_2 skupiny popřípadě mohou být nahrazeny karbonylovými skupinami, s podmínkou, že alespoň jedna CH nebo CH_2 skupina je umístěna mezi takovouto karbonylovou skupinu a jakoukoliv karbonylovou skupinu, vázanou na L,

R' je vodík nebo je jak je definováno pro L a

K je C_3- nebo C_4-alkylen, ve kterém až dvě nesousedící CH_2 skupiny mohou být popřípadě nahrazeny karbonylovými skupinami.

C_1-C_{20}-alkylové radikály L popřípadě mohou mít rozvětvené nebo nerozvětvené alkylové řetězce jako je metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sek-butyl, isobutyl, terc-butyl, n-pentyl, 1-metylbutyl, 2-metylbutyl, 3-metylbutyl, 2,2-dimetylpropyl, 1-etylpropyl, n-hexyl, 1,1-dimetylpropyl, 1,2-dimetylpropyl, 1-metylpentyl, 2-metylpentyl, 3-metylpentyl, 4-metylpentyl, 1,1-dimetylbutyl, 1,2-dimetylbutyl, 1,3-dimetylbutyl, 2,2-dimetylbutyl, 2,3-dimetylbutyl, 3,3-dimetylbutyl, 1-etylbutyl, 2-etylbutyl, 1,1,2-trimetylpropyl, 1,2,2-trimetylpropyl, 1-etyl-1-metyl-

propyl, 1-etyl-2-metylpropyl, n-heptyl, n-oktyl, 2-etylhexyl, n-nonyl, n-decyl, n-undecyl, n-dodecyl, n-tridecyl, n-tetradecyl, n-pentadecyl, n-hexadecyl, n-heptadecyl, n-oktadecyl, n-nonadecyl nebo n-eikosyl.

Příklady C_1-C_{20}-alkylových radikálů L, ve kterých CH_2 skupiny popřípadě mohou být nahrazeny kyslíkovými atomy, jsou $-(CH_2-CH_2-O-)_pH$, $-(CH_2-CH_2-O-)_pCH_3$, $-(CH_2-CH(CH_3)-O-)_qH$ nebo $-(CH_2-CH(CH_3)-O-)_rCH_3$, kde p je 1, 2, 3, 4, 5 nebo 6, q je 1, 2, 3, 4 nebo 5 a r je 1, 2, 3 nebo 4.

Vhodnými C_1-C_{20}-alkylové radikály L, ve kterých CH_2 skupiny mohou být popřípadě nahrazeny kyslíkovými atomy a karbonylovými skupinami, jsou radikály $-CH_2-O-C(O)-[(CH_2)_s]H$ a $-CH_2-C(O)-O-[(CH_2)_s]H$, kde s může být celé číslo od 1 až 17.

Příklady těchto radikálů jsou konkrétně: $-CH_2-O-C(O)-CH_3$ a $-CH_2-C(O)-O-CH_3$ (s = 1 v každém případě) a $-CH_2-O-C(O)-C_2H_5$ a $-CH_2-C(O)-O-C_2H_5$ (s = 2 v každém případě).

C_1-C_{10}-alkylové radikály, které jsou zejména vhodné jako L, jsou zahrnuty ve shora uvedeném výčtu příkladů C_1-C_{20}-alkylových radikálů.

Vhodné C_3-C_5-alkylenové radikály K, ve kterých CH_2 skupina popřípadě může být nahrazena kyslíkovým atomem a/nebo až dvě nesousedící CH_2 skupiny popřípadě mohou být nahrazeny karbonylovými skupinami, jsou $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-C(O)-O-C(O)-$, $-C(O)-CH_2-C(O)-$, $-C(O)-(CH_2)_2-C(O)-$, $-C(O)-(CH_2)_4-$, $-C(O)-(CH_2)_3-$, $-C(O)-(CH_2)_2-$, $-C(O)-(CH_2)_3-C(O)-$, $-O-(CH_2)_2-$, $-O-(CH_2)_3-$, $-O-(CH_2)_4-$, $-CH_2-O-CH_2-$, $-CH_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-CH_2-O-(CH_2)_3-$, $-C(O)-O-CH_2-C(O)-$, $-C(O)-CH_2-O-CH_2-C(O)-$ nebo $-C(O)-O-(CH_2)_2-C(O)-$.

C_3- nebo C_4-alkylenové radikály, které jsou zejména vhodné jako K, jsou zahrnuty ve shora uvedeném výčtu.

Za účelem značení uhlovodíků podle vynálezu se jako první marker nebo markery a druhý marker nebo markery použijí látky nebo roztoky. V druhém případě je celková koncentrace markerů od 20 do 80 % hmotnostních, počítáno jako roztok.

Dále, markery mohou také být přítomny jako složky v "balení", t.j. mohou být zvlášť přiloženy koncentrované roztoky barviva a/nebo markerů, které se používají pro zabarvení a/nebo značení. Pro účely vynálezu mohou takováto balení zahrnovat nejen marker, t.j. první marker, a (rozpouštědlo) barvivo a rozpouštědlo, ale také alespoň jeden druhý marker jako přídavnou složku. Balení obvykle obsahují 10 až 20 % hmotnostních prvního marker, 5 až 25 % hmotnostních druhého markeru, 10 až 20 % hmotnostních (rozpouštědlo) barviva, a pro zajištění rovnováhy, do 100 % hmotnostních rozpouštědel.

V normálních případech jsou aplikovatelné koncentrační grafy, které jsou pro roztoky a balení přiloženy. Nicméně v závislosti na chemické povaze konkrétních složek, může jít koncentrace nad nebo pod horní nebo dolní limity pro barviva a markery. Dále je třeba uvést, že je přirozeně také možné, že nižší hodnoty mají být set pro některé složky jsou hodnoty nižší a pro některé vyšší. Přesné hodnoty může normální odborník v oboru stanovit pomocí rutinních předběžných testů.

Vhodnými rozpouštědly jsou organická rozpouštědla. Výhodné je použití aromatických uhlovodíků jako je toluen, xylen, dodecylbenzen, diisopropylnaftalen nebo směs vyšších

aromatických rozpouštědel, která je dostupná komerčně pod jménem Shellsol^{R} AB (od firmy Shell).

Také je možno použít další přídavná rozpouštědla, například alkoholy jako je metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol, hexanol, heptanol, oktanol, 2-etylhexanol nebo cyklohexanol, glykoly jako je butyletylenglykol nebo metylpropylenglykol, aminy jako je trietylamin, diisooktylamin, dicyklohexylamin, anilin, N-metylanilin, N,N-dimetylanilin, toluidin nebo xylidin, alkanolaminy jako je 3-(2-metoxyetoxy)propylaminy, o-kresol, m-kresol, p-kresol, ketony jako je dietylketon nebo cyklohexanon, laktony jako je γ-butyrolakton, uhličitany jako je etylenkarbonát nebo propylenkarbonát, fenoly jako je t-butylfenol nebo nonylfenol, estery jako je metylftalát, etylfalát, 2-etylhexylfalát, etylacetát, butylacetát nebo cyklohexylacetát, amidy jako je N,N-dimetylformamid, N,N-dietylacetamid nebo N-metylpyrrolidinon nebo jejich směsi.

Značené uhlovodíky s výhodou mají celkový obsah prvních a druhých markerů 5 až 1 000 ppm, zejména 10 až 1 000 ppm. Mimořádně výhodné je, když je tento obsah sumy markerů 10 až 500 ppm, zejména 50 až 100 ppm.

V souvislosti s vynálezem také chráníme uhlovodíky, které jsou značeny způsobem podle vynálezu a jejich výhodná a mimořádně výhodná provedení.

Také chráníme řešení problému značení uhlovodíků, které zahrnuje alespoň jeden první marker a alespoň jeden druhý marker, jak jsou definovány ve způsobu podle vynálezu a popřípadě další přísady.

Takovéto roztoky, zejména značené uhlovodíky jsou shora popsány, aniž by byla uváděna další přísada.

Dále takovéto roztoky se také mohou vyskytovat v "baleních", kde jsou také přítomna barviva (rozpouštědlo) a balení popřípadě může také obsahovat další přísady.

V kontrastu s tím se přídavná rozpouštědla, která jsou vyjmenována shora jako příklady, nemusí být považována za "další přísady", ale jsou to "přídavná rozpouštědla".

Další přísady v těchto roztocích jsou například denaturační přísady, palivové přísady, specifické stabilizátory jako jsou dispergační činidla, které zabraňují flokulaci při nízkých teplotách, atd.

Příklady:

A) Zkoušení potenciálních druhých markerů

Látky shora uvedených vzorců Ia, Ib a Ic byly testovány jako možný(é) druhý(é) marker(y) uhlovodíků.

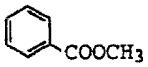
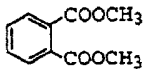
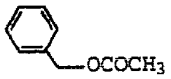
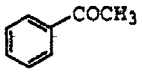
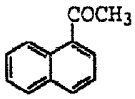
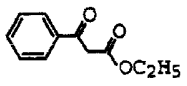
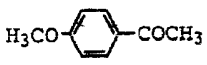
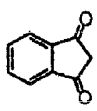
Pro tyto účely byly připraveny roztoky testovaných látek o koncentracích 10 mg na kg, t.j. v koncentraci 10 ppm, v Shellsol^{R} AB (od firmy Shell) a byly testovány pomocí HPLC a pomocí UV detekce ("srovnávací příklad"). To sloužilo k první orientaci, zda daná přísada s uhlovodíkem interferuje při analýze nebo při UV detekci a za druhé ke stanovení, zda příslušná látka má dostatečnou absorbci UV záření, aby byla stanovitelná.

Měření byla také prováděna na vzorcích značeného uhlovodíku, které byl před tím podroben působení 50% vodné kyseliny sírové ("kyselá extrakce") nebo 10% hydroxidem sodným ("zásaditá extrakce"). Cílem zde bylo stanovit, zda příslušný druhý marker byl extrahován z uhlovodíku za vodných kyselých nebo vodných zásaditých podmínek a zda, a jak mnoho markeru zůstalo.

V následující tabulce 1 je uvedena UV absorpce nebo signální oblast ("SA") v milivoltsekundách pro každou látku při vhodné vlnové délce λ (v nm).

27.08.03

Tabulka 1

Látka	Strukturní vzorec	λ	SA srovn. vzorku	SA po kyselé extrakci	SA po zásadité extrakci
Metylbenzoát		230	237	168	13
Dimetylftalát		230	119	114	13
Anisol (metoxybenzen)		275	36	35	36
Benzonitril		230	289	272	260
Benzylacetát		205	154	108	< 10
Acetofenon		255	182	166	178
1-Acetyl-naftalen		230	325	305	321
Etylbenzoyl-acetát		247	47	47	9
4-Metoxyaceto-fenon		279	259	225	248
1,3-Indandion		255	73	106	< 10

Všechny látky, uvedené v tabulce 1 jsou principiálně vhodné jako druhé markery za se podmínkách, t.j. po kyselých nebo zásaditých extrakcích nebo po kyselé extrakci, kombinované se zásaditou extrakcí, takže může být jednoznačně rozpoznána přítomnost složek v motorové naftě.

V případě 1,3-indandionu nemůže být provedeno žádné přesné stanovení koncentrace, neboť její velmi malá doba zdržení tvoří nevýhodný tvar píku. Tím by se dalo vysvětlit, proč je plocha signálu kysele extrahovaného vzorku vyšší než u vzorku srovnávacího.

V případě uhlovodíkových vzorků značených anisolem, benzylacetátem a etyl benzoylacetátem bylo předpokládáno, že společné vymývání se složkami uhlovodíku způsobí relativně vysokou hydrofobnost látek.

Přetrvávající látky se nejen jeví jako vhodné pro jejich chromatografické chování, ale jejich detekce je velmi senzitivní. To platí zejména pro acetofenon, 4-metoxyacetofenon, benzonitril a metylbenzoát, takže tyto sloučeniny jsou za daných podmínek zejména použitelné jako druhé markery.

2003 - 1428
27.08.03

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob značení uhlovodíků přidáváním alespoň jednoho prvního markeru, při kterém přidává k uhlovodíkům ještě alespoň jeden druhý marker, který nemůže být úplně odstraněn z uhlovodíků za podmínek odstraňování prvního markeru nebo markerů.

2. Způsob podle nároku 1, při kterém je absorpční maximum druhého markeru nebo markerů na vlnové délce menší než 500 nm.

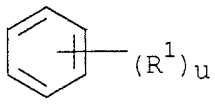
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, při kterém první marker nebo markery se dají odstranit za kyselých nebo zásaditých podmínek a druhý marker nebo druhé markery se nedají úplně odstranit v odpovídající podobě za kyselých nebo zásaditých podmínek nebo se druhý marker nebo druhé markery nedají úplně odstranit z uhlovodíků ani za kyselých ani za zásaditých podmínek.

4. Způsob podle nároku 1 nebo 2, při kterém první marker nebo markery se dají odstranit vodnými kyselými nebo vodnými zásaditými extrakčními činidly a druhý marker nebo markery se nedají úplně odstranit v odpovídající podobě pomocí vodných kyselých ani vodných zásaditých extrakčních činidel nebo se druhý marker nebo markery nedají úplně odstranit z uhlovodíků ani pomocí vodných kyselých extrakčních činidel ani pomocí vodných extrakčních činidel.

5. Způsob podle nároku 3 nebo 4, při kterém se druhý marker nebo markery nedají úplně odstranit z uhlovodíků ani v kyselých podmínkách ani v zásaditých podmínkách nebo ani

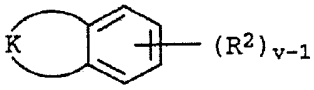
pomocí vodných kyselých extrakčních činidel ani pomocí vodných zásaditých extrakčních činidel.

6. Způsob podle jednoho či více nároků 3 až 5, při kterém se druhý marker nebo markery volí ze souboru, který sestává ze sloučenin vzorce Ia



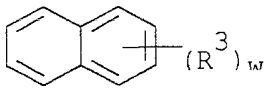
(Ia),

vzorce Ib



(Ib),

a vzorce Ic



(Ic),

kde proměnné mají následující významy:

u, v a w jsou 1, 2 nebo 3,

R^1, R^2 a R^3 jsou L, L-O-, L-O-C(O)-, R'_2N-C(O)-, R'-C(O)-, L-C(O)-O-, L-C(O)-NR'-, $(L\text{-}C(O)\text{-})_2N$-, R'_2N-C(O)-NR'- nebo CN, kde jestliže u a w jsou větší než 1 a v je rovno 3, radikály R^1, R^3 a R^2 mohou být vždy stejné nebo různé,

L je C_1-C_{20}-alkyl, ve kterém CH_2 skupiny mohou být nahrazeny kyslíkovými atomy, s podmínkou, že nejméně dva uhlíkové atomy jsou v každém případě navázány mezi některým z těchto kyslíkových atomů a další takovýto kyslíkový atom, a heteroatomy, které mohou být navázány na L, a/nebo ve kterém nespojené CH_2 skupiny mohou být nahrazeny karbonylovými skupinami, s podmínkou, že alespoň jedna CH

nebo CH_2 skupina je umístěna mezi takovouto karbonylovou skupinu a jakoukoliv karbonylovou skupinu navázanou na L

R' je vodík nebo má význam, definovaný pro L,

a R' a L mohou, pokud jsou přítomny v radikálech R^1, R^2 a/nebo R^3 přítomny více než jednou, mohou být vždy stejné nebo rozdílné, a

K je C_3-C_5-alkylen, ve kterém skupina CH_2 může být nahrazena kyslíkovým atomem a/nebo, a ve kterém dvě nesousedící CH_2 skupiny mohou být nahrazeny karbonylovými skupinami.

7. Způsob podle nároku 6, při kterém ve vzorcích Ia, Ib a Ic,

u, v a w jsou 1 nebo 2,

R^1, R^2 a R^3 jsou L, L-O-, L-O-C(O)- nebo R'-C(O)-, kde, jestliže u a w jsou 2, radikály R^1 a R^3 mohou vždy být shodné nebo různé,

L je C_1-C_{10}-alkyl, ve kterém skupiny CH_2 mohou být nahrazeny kyslíkovými atomy, s podmínkou, že alespoň dva uhlíkové atomy jsou v každém případě umístěny mezi jakékoliv takovéto kyslíkové atomy a mezi jakýkoliv takovýto kyslíkový atom a jakýkoliv heteroatom, který může být vázán na L, a/nebo, ve kterém nesousedící CH_2 skupiny mohou být nahrazeny karbonylovými skupinami, s podmínkou, že alespoň jedna CH nebo CH_2 skupina, která je umístěna mezi jakoukoliv takovouto

karbonylovou skupinu a jakoukoliv takovouto karbonylovou skupinu, vázanou na L

R' je vodík nebo má význam, definovaný pro L a

K je C_3- nebo C_4-alkylen, ve kterém až dvě nesousední CH_2 skupiny mohou být nahrazeny karbonylovými skupinami.

8. Uhlovodík, který je značen způsobem podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7.

9. Roztok, obsahující jako složky
alespoň jedno rozpouštědlo,

alespoň jeden první marker a alespoň jeden druhý marker, jak je definovaný ve způsobu podle jednoho nebo více nároků 1 až 7, a

pokud je to žádoucí, další přísady.