

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00809830.1

[51] Int. Cl.

C07C 69/017 (2006.01)
C07D 307/88 (2006.01)
C07D 307/885 (2006.01)
G01N 31/22 (2006.01)
C10L 1/00 (2006.01)
C09B 11/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1264803C

[51] Int. Cl. (续)

C09B 11/08 (2006.01)

[22] 申请日 2000.6.30 [21] 申请号 00809830.1

[30] 优先权

[32] 1999. 6.30 [33] US [31] 09/343,467

[86] 国际申请 PCT/US2000/018062 2000.6.30

[87] 国际公布 WO2001/000561 英 2001.1.4

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.30

[71] 专利权人 联合色料制造公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 迈克尔·J·史密斯 巴拉特·德塞

审查员 雷 琴

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

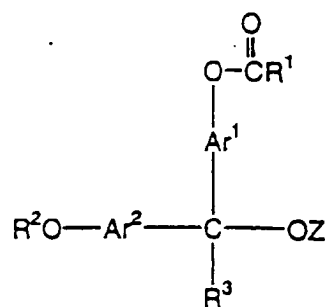
权利要求书 7 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

用于标记或示踪有机产品的芳香酯

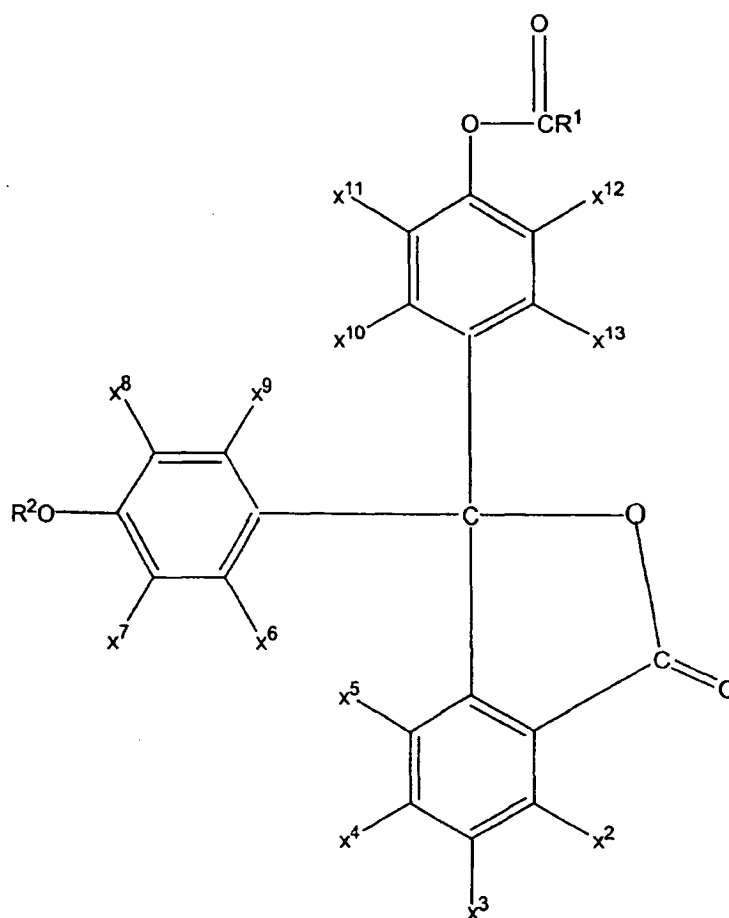
[57] 摘要

本发明涉及一种式(I)所代表的化合物用作有机产品的标记物: 式中, Ar^1 、 Ar^2 各自独立地代表取代或未取代的苯基, 或者是取代或未取代的萘基; R^1 代表含 1 到 22 个碳原子的直链或支链烷基基团; R^2 代表氢原子或式 $C(O)R^4$ 所示的一组基团, 其中 R^4 为氢原子或含 1 到 22 个碳原子的直链或支链烷基基团; R^3 代表氢原子、含 1 到 12 个碳原子的直链或支链烷基基团、含 1 到 12 个碳原子的直链或支链烷氧基基团、羟基基团、取代或未取代的苯基基团、或者是取代或未取代的萘基基团; Z 代表氢原子或者是与 Ar^2 或 R^3 形成内酯环的一组原子。



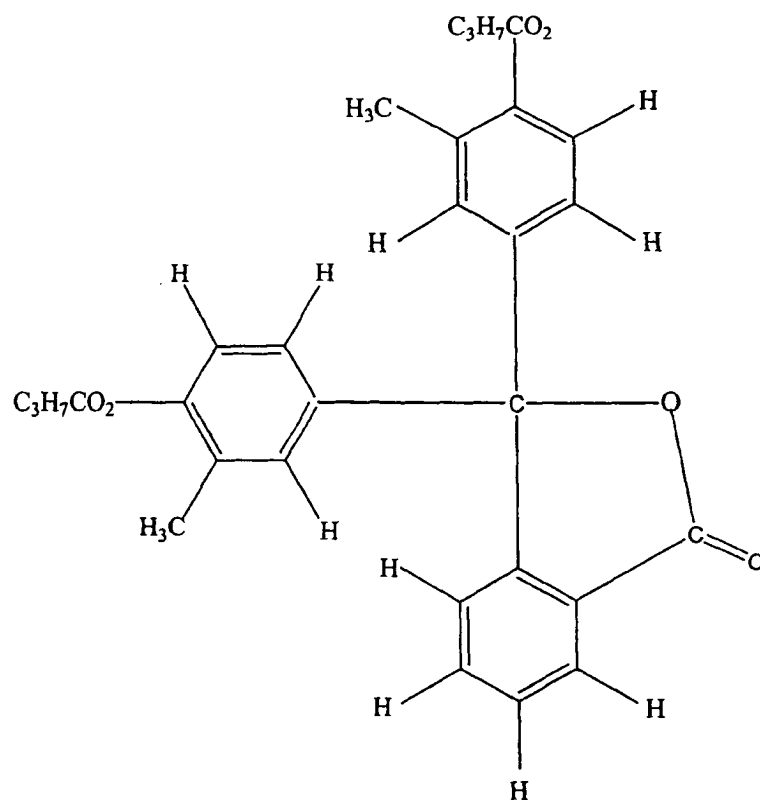
I

1、一种包含有机溶剂和 5~50 重量%的至少一种化合物的浓缩溶液，其中所述的化合物为：



式中， R^1 代表含 1 到 22 个碳原子的直链或支链烷基基团； R^2 代表氢原子或式 $C(O)R^4$ 的基团，其中 R^4 为氢原子或含 1 到 22 个碳原子的直链或支链烷基基团；除 X^7 和 X^{11} 不为氢外， $X^2 \sim X^{13}$ 各自独立地代表氢原子、卤原子、含 1 到 6 个碳原子的烷基基团、含 1 到 6 个碳原子的烷氧基基团、羟基基团、氰基基团、羧酸基团和羧酸酯基团。

2、如权利要求 1 所述的溶液，其中所述的化合物为：



3、如权利要求 1 所述的溶液，其中所述的有机溶剂选自于烷基苯、芳香醇和芳香取代的烷基醇中。

4、如权利要求 1 所述的溶液，其中所述的有机溶剂选自于二甲苯、萘、苕醇和苯酚乙二醇醚中。

5、如权利要求 1 所述的溶液，其中所述的有机溶剂选自于甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1-甲基吡咯烷酮、正辛基吡咯烷酮和 1-十二烷基吡咯烷酮中。

6、如权利要求 1 所述的溶液，其中所述的有机溶剂选自于芳香溶剂和质子惰性溶剂。

7、如权利要求 1 所述的溶液，其中所述的有机溶剂为芳香溶剂。

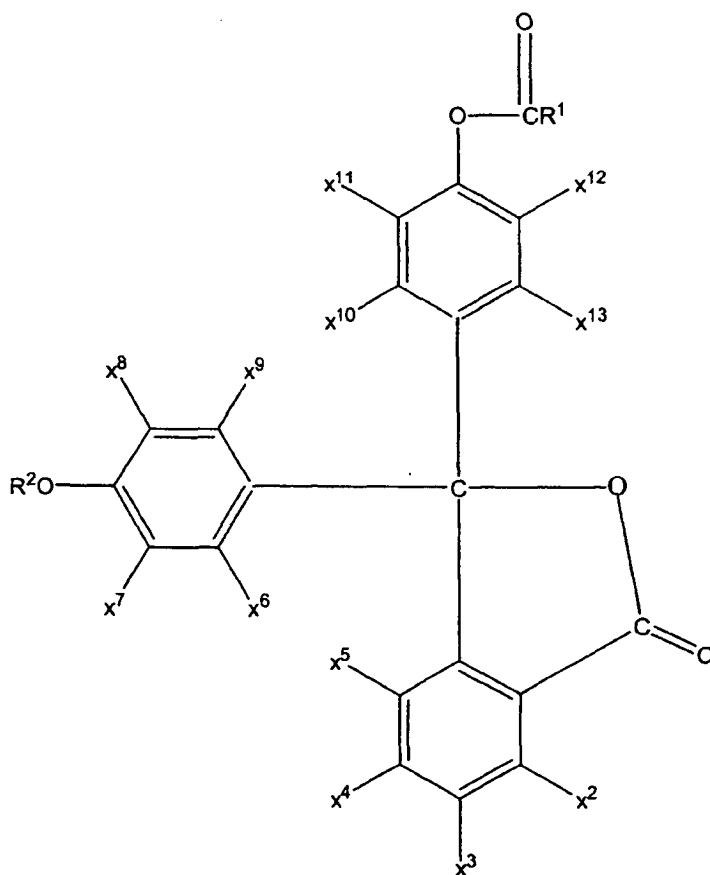
8、如权利要求 1 所述的溶液，其中所述的有机溶剂包括重量份比例在 25:75 到 75:25 之间的芳香溶剂和质子惰性溶剂。

9、如权利要求 8 所述的溶液，其中所述的芳香溶剂选自于烷基苯、芳香醇和芳香取代的烷基醇中。

10、如权利要求 8 所述的溶液，其中所述的芳香溶剂选自于二甲苯、萘、苕醇和苯酚乙二醇醚中。

11、如权利要求 8 所述的溶液，其中所述的质子惰性溶剂选自于甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1-甲基吡咯烷酮、正辛基吡咯烷酮和 1-十二烷基吡咯烷酮中。

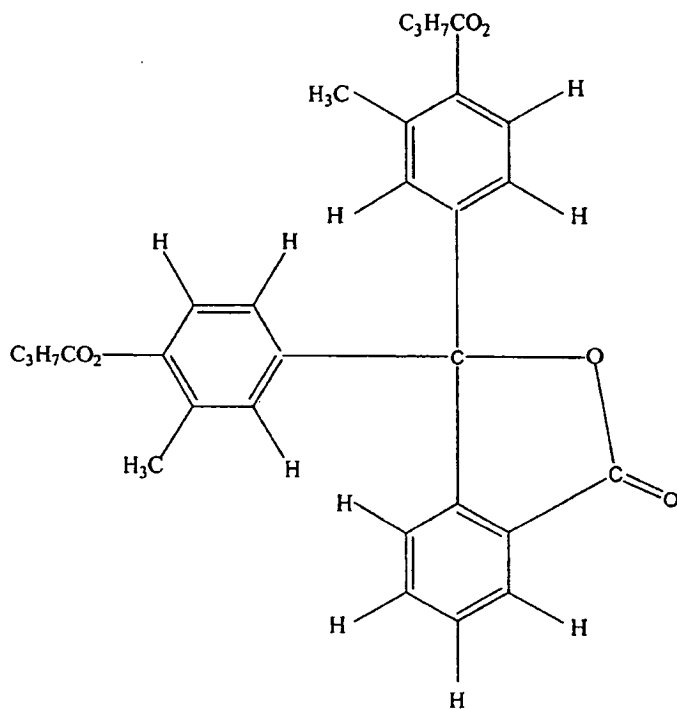
12、一种溶液，其包括重量份比例在 25:75 到 75:25 之间的芳香溶剂和正辛基吡咯烷酮，以及至少一种下式所代表的化合物：



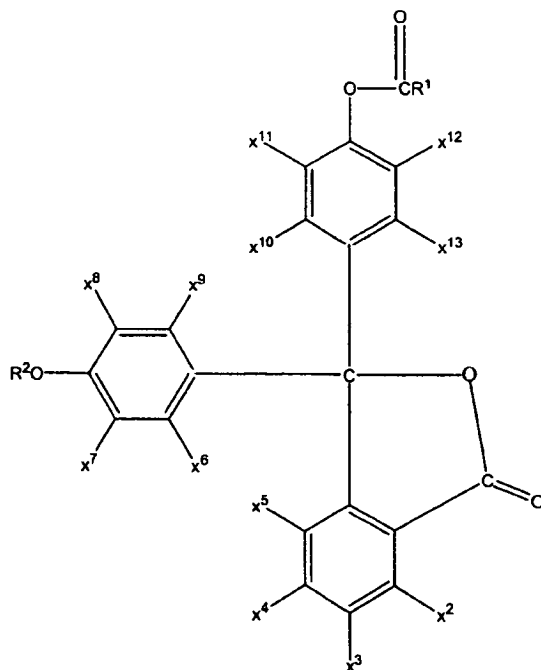
式中， R^1 代表含 1 到 22 个碳原子的直链或支链烷基基团； R^2 代表氢原子或式 $C(O)R^4$ 的基团，其中 R^4 为氢原子或含 1 到 22 个碳原子的直链或支链烷基基团；除 x^7 和 x^{11} 不为氢外， $x^2 \sim x^{13}$ 各自独立地代表氢原子、卤原子、含 1 到 6 个碳原子的烷基、含 1 到 6 个碳原

子的烷氧基、羟基基团、氰基基团、羧酸基团和羧酸酯基团。

13、如权利要求 12 所述的溶液，其中所述的化合物由下式代表：



14、一种包含燃料、油品或油脂和至少一种下式所代表的化合物的溶液：



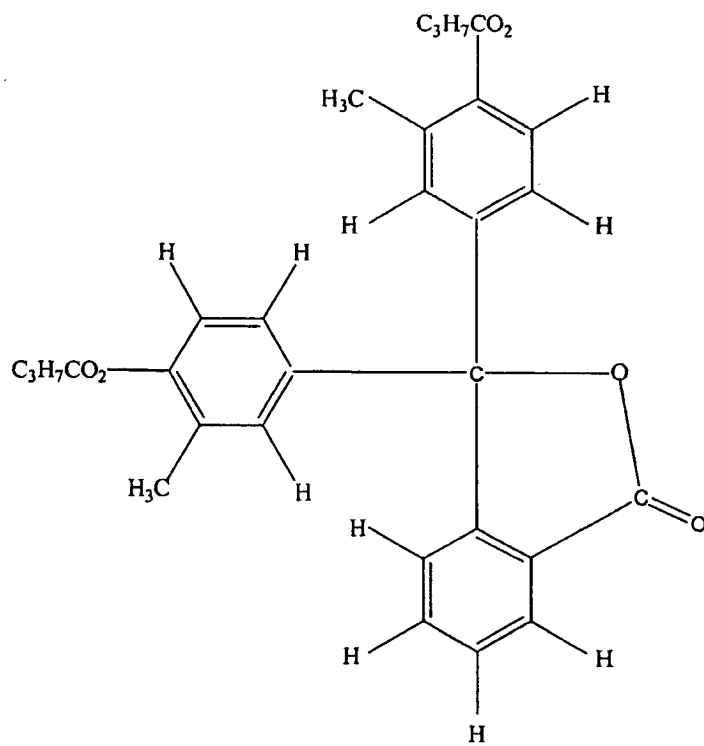
式中， R^1 代表含 1 到 22 个碳原子的直链或支链烷基基团； R^2 代

表氢原子或式 $C(O)R^4$ 的基团, 其中 R^4 为氢原子或含 1 到 22 个碳原子的直链或支链烷基基团; 除 X^7 和 X^{11} 不为氢外, $X^2 \sim X^{13}$ 各自独立地代表氢原子、卤原子、含 1 到 6 个碳原子的烷基基团、含 1 到 6 个碳原子的烷氧基基团、羟基基团、氰基基团、羧酸基团和羧酸酯基团。

15、如权利要求 14 所述的溶液, 其中所述的化合物在所述的溶液中含 0.05 ppm 到 50 ppm。

16、如权利要求 14 所述的溶液, 其中所述的燃料、油品或油脂选自于汽油、柴油、燃油、煤油和灯油中。

17、如权利要求 14 所述的溶液, 其中所述的化合物由下式代表:

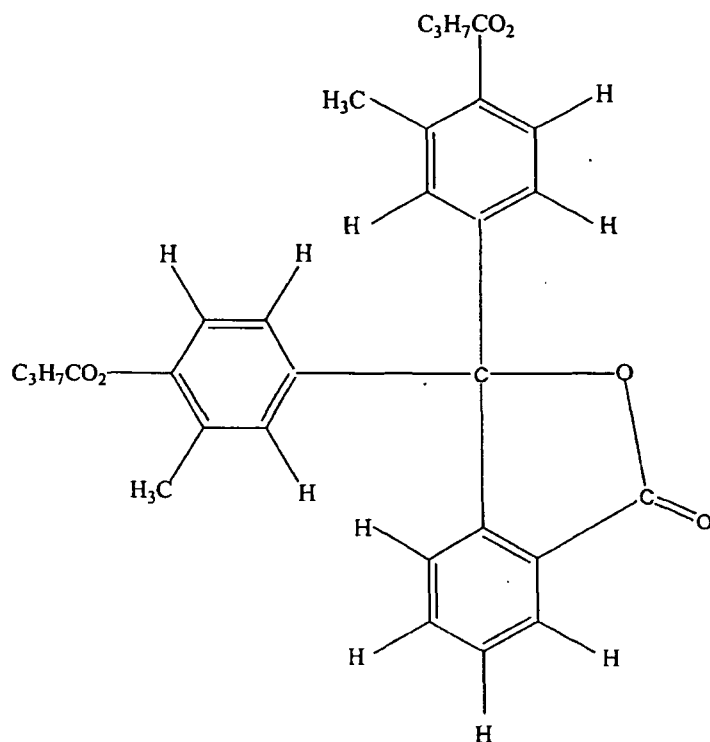


18、如权利要求 17 所述的溶液, 其中所述的燃料、油品或油脂选自于汽油、柴油、燃油、煤油和灯油中。

19、如权利要求 14 所述的溶液, 其中所述的燃料、油品或油脂是柴油。

20、如权利要求 19 所述的溶液，其中所述的化合物在所述的溶液中含 0.05 ppm 到 50 ppm。

21、如权利要求 19 所述的溶液，其中所述的化合物为下式：



22、如权利要求 17 所述的溶液，其进一步包含显色试剂。

23、如权利要求 22 所述的溶液，其中所述的化合物在所述的溶液中含 0.05 ppm 到 50 ppm。

24、如权利要求 22 所述的溶液，其中所述的燃料、油品或油脂选自于汽油、柴油、燃油、煤油和灯油中。

25、如权利要求 22 所述的溶液，其中所述的显色试剂在所述的溶液中含 10 ppm 到 1000 ppm。

26、如权利要求 24 所述的溶液，其中所述的显色试剂包含显色剂，其中所述的显色剂为给电子化合物。

27、如权利要求 26 所述的溶液，其中所述的显色剂为碱金属氢

氧化物。

28、如权利要求 27 所述的溶液，其中所述的显色剂为季铵氢氧化物。

29、如权利要求 26 所述的溶液，其中所述的显色剂还包括缓冲剂。

30、如权利要求 26 所述的溶液，其中所述的显色剂在所述的显色试剂中含 1~10 重量%。

31、如权利要求 22 所述的溶液，其中所述的燃料、油品或油脂是柴油。

32、如权利要求 31 所述的溶液，其中所述的化合物在所述的溶液中含 0.05 ppm 到 50 ppm。

33、如权利要求 31 所述的溶液，其中所述的显色试剂在所述的溶液中含 10 ppm 到 1000 ppm。

34、如权利要求 31 所述的溶液，其中所述的显色试剂包含显色剂，其中所述的显色剂为给电子化合物。

35、如权利要求 34 所述的溶液，其中所述的显色剂还包括缓冲剂。

36、如权利要求 34 所述的溶液，其中所述的显色剂在所述的显色试剂中含 1~10 重量%。

用于标记或示踪有机产品的芳香酯

发明领域

本发明涉及无色或基本无色的用于标记或示踪各种产品的化合物，如标记或示踪石油燃料或溶剂；本发明还涉及与此相关的组合物和相应的方法。

相关领域说明

标记物是产品示踪物，尤其用于石油产品的示踪，以便其后的检测。标记物通常溶解于要识别的液体中，其后对被示踪的液体进行简单的物理或化学实验对其进行检测。有时，政府用标记物来确保特种燃料的合理税赋。石油公司也标记它们的产品，以协助识别那些稀释或改变它们产品的人。这些公司经常花费巨额财力确使它们品牌的石油产品满足一定的指标，如挥发性和辛烷值，以及在产品中添加一系列有效添加剂，包含清洁剂和其它一些组分。消费者根据产品的名字和质量规格确认他们所购产品具有他们所要求的质量。

但是，那些不择手段的汽油分销商为了增加利润，有可能以消费者购买高质量品牌或特定质量的产品价格出售低质产品。也可以仅简单地以低质产品稀释品牌产品获得更高的利润。但是约束那些以一种汽油品种冒充另一种品种或以低质汽油产品与品牌产品掺混的分销商却很困难，因为掺混产品与品牌产品的成分相同。往往品牌产品的关键成分的含量非常低，以至于要定量分析那些被低质品所稀释的产品就非常困难、而且耗时和昂贵。

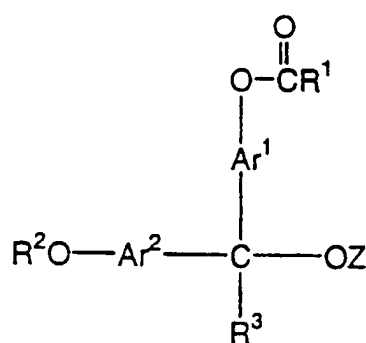
所以提出在燃料和其它一些石油产品中使用标记系统，但是它们存

在许多缺陷，影响它们的使用效果。例如有许多种随时间推移退色，储存后就很难检测出来。另外，对标记物显色的试剂通常难以处理，或说有后处理的难题。再者，有些标记试剂能够分散在水中，当储罐中含有一定的水时，尤其是有 pH 值达到 10 的碱水时，致使标记物失效。还有一些预加标记物使它们所要标记的石油产品着色，暴露了它们的存在。有些情况下，混淆其它添加剂的颜色还违反政府的法规。

基于上述的考虑，期望能有一个用于标记物的化合物，在有机物产品特别是石油产品中，有高的溶解性或相容性。另外，这种标记物还应该有更强的抗恶意抽提或脱除的能力，如不易被那些不择手段的分销商/零售商除去。这种标记物未显色时还应该比许多预加标记物的颜色浅，不给它们所要标记的燃料带来颜色。

发明概述

本发明涉及的化合物由式 I 表示：



I

其中， Ar^1 、 Ar^2 各自独立地取代或未取代的亚苯基，或者是取代或未取代的亚萘基； R^1 代表含 1 到 22 个碳原子的直链或支链烷基基团； R^2 代表氢原子或式 $\text{C}(\text{O})\text{R}^4$ 所示的一组基团，其中 R^4 为氢原子或含 1 到 22

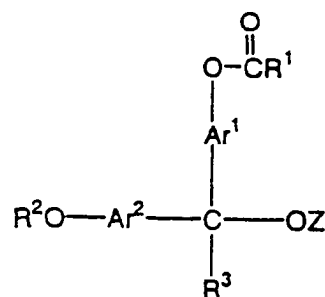
个碳原子的直链或支链烷基基团； R^3 代表氢原子、含 1 到 12 个碳原子的直链或支链烷基基团、含 1 到 12 个碳原子的直链或支链烷氧基基团、羟基基团、取代或未取代的苯基基团、或者是取代或未取代的萘基基团；Z 代表氢原子或者是与 Ar^2 或 R^3 形成内酯环的一组原子。本发明还涉及溶解有一种或多种这些化合物的溶液。

另一方面，本发明涉及应用式 I 化合物生成标记组合物。该标记组合物包括有机产品如石油产品或有机溶剂，以及可检测量的至少一种式 I 化合物组成的标记化合物。这些标记组合物可以通过在样品中加显色试剂来识别；加入显色试剂使样品显色或改变样品的颜色。在一个实施方式中，先加入显色试剂，然后用萃取介质将已显色的标记物抽提出来，从而识别石油产品。

本发明是基于发现式(I)的含酯化合物可以用作标记物；它们在有机产品如液体石油产品中无色或基本无色，而当与显色试剂反应时显示独特的颜色；在包括液体石油产品在内的有机产品中有优良的溶解性和相容性；在未显色状态下很难从标记产品中抽提出来。用于显色的试剂本身应该易于处理和处置。所选择的显示色在燃料的背景色下应该易于辨别，易于用吸收光谱进行定量分析。

发明详述

本发明涉及式 I 所代表的化合物：



I

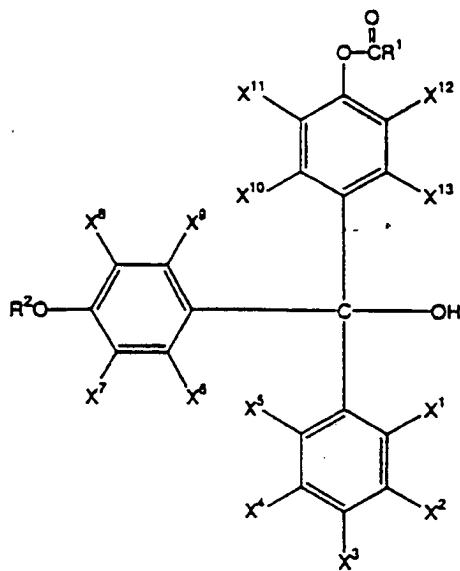
其中, Ar^1 、 Ar^2 各自独立地代表取代或未取代的苯基, 或者是取代或未取代的萘基。这里所说的取代基为任何连接在苯环或萘环上的基团, 并在 pH7~13 的碱性水溶液中不离子化或发生化学反应。典型的取代基团包括烷基、卤素、羟基、烷氧基、氰基、羧酸及其酯。 Ar^1 上的 $\text{OC(O)}\text{R}^1$ 优选位于 4-位, 以便于化合物的制备和产生颜色和颜色强度。 R^1 代表含 1 到 22 个碳原子的直链或支链烷基基团, 通常为 1~12 个碳原子, 优选为 1 到 8 个碳原子。烷基基团的例子有: 甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基和其异构体, 当然还不限于此。

OR^2 基团优选在 4-位或 2-位, 更优选是 4-位。 R^2 为氢原子或优选 $\text{C(O)}\text{R}^4$ 基团, 其中 R^4 为氢原子或含 1 到 22 个碳原子的直链或支链烷基基团, 通常为 1~12 个碳原子, 优选 1 到 8 个碳原子。这样的二酯化合物与其未酯化物相比, 在如石油产品等有机介质中显示优良溶解性和稳定性; 其同样显示优良的显色性。这一点在下面详细讨论。烷基 R^1 和 R^4 可以是相同或不同, 但通常是相同的基团, 使相应的合成变的容易和简单。同时, 这样的酯化物比相应的未酯化物抗拒无意被从石油产品中除去的能力要强的多。

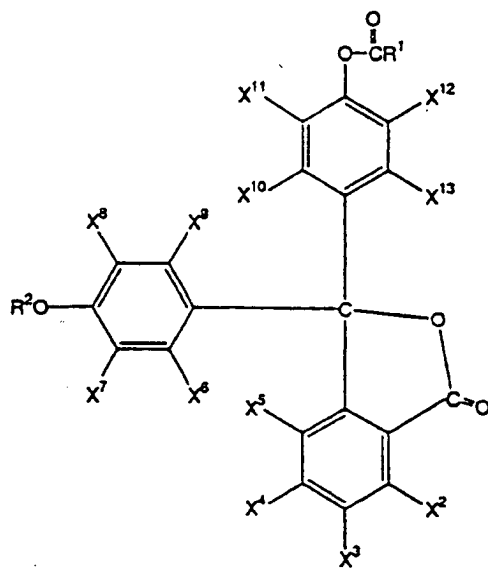
R^3 代表氢原子、含 1 到 12 个碳原子的直链或支链烷基基团 (更典型的碳原子数为 1 到 8 个碳)、含 1 到 12 个碳原子的直链或支链烷氧基基团、羟基基团、取代或未取代的苯基基团、或者是取代或未取代的萘基基团。烷基基团的例子有: 甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正戊基和其异构体, 当然还不限于此。

Z 代表氢原子或优选代表与 Ar^2 或 R^3 形成内酯环的原子基团。例如形成内酯环的母体中 Z 可以是氢原子, R^3 可以为含 2-位羧酸基团的苯基或萘基基团。通常, 该化合物中的羧酸与 OH 容易或说立即形成五元内酯环(该过程有水放出)。可以这样说, Z 已经从氢原子转化为生成内酯环的原子团。

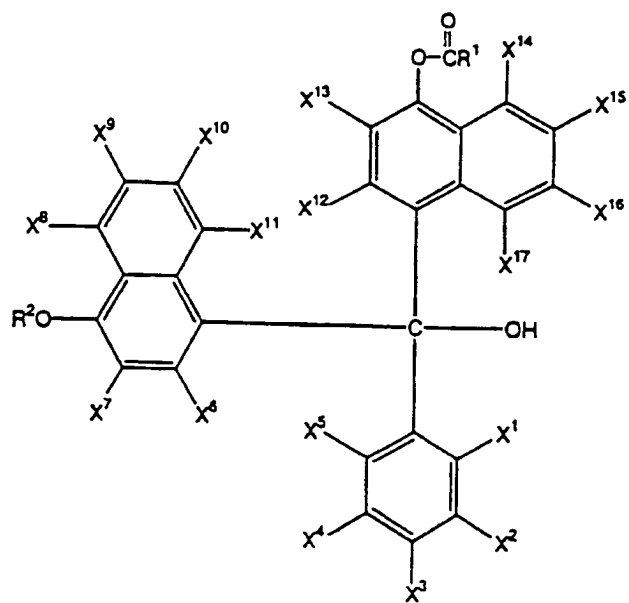
本发明的优选化合物由式 II~V 表示。



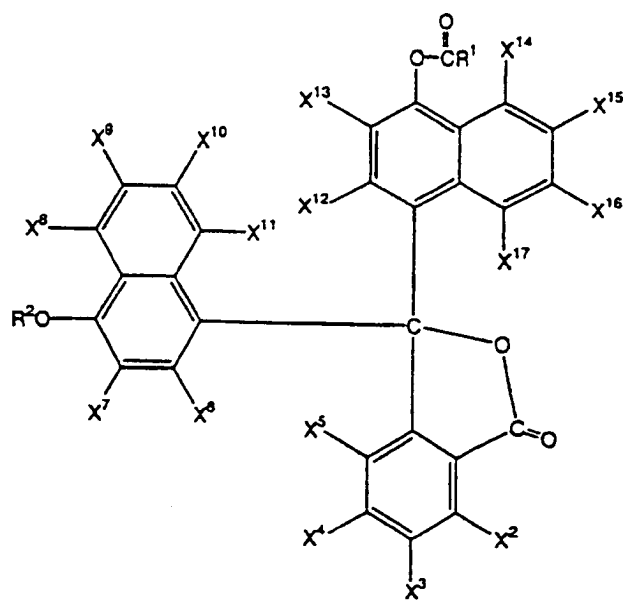
II



III

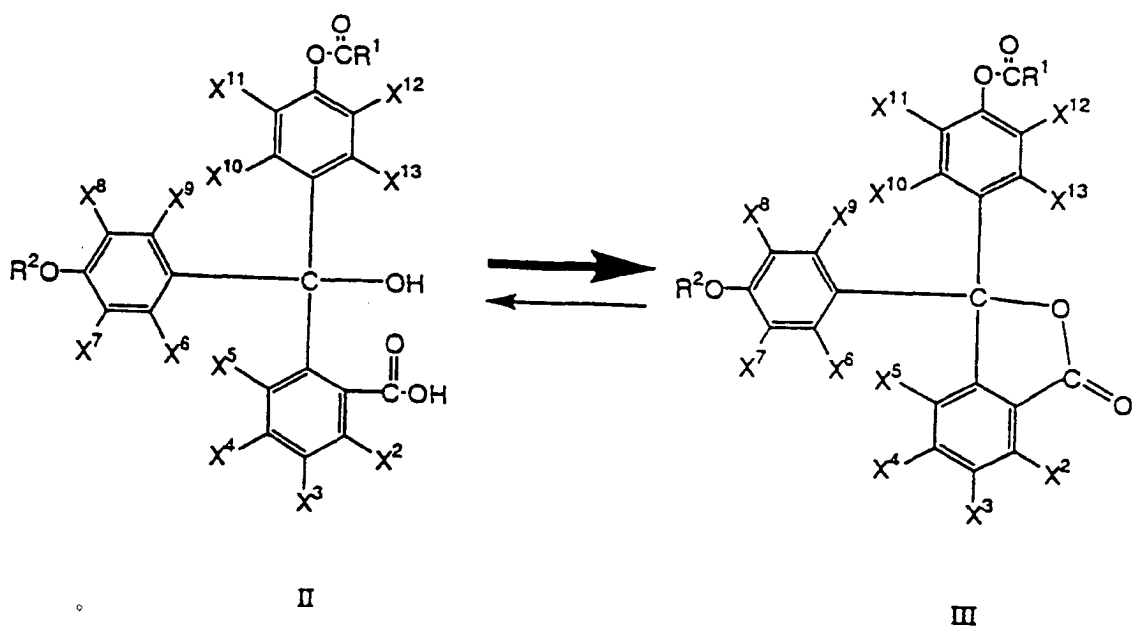


IV



V

R^1 和 R^2 与上述的含义相同。 X^1 代表氢原子,或优选羧酸基团, $X^2 \sim X^{17}$ 分别代表氢原子、卤原子、含1到6个碳原子的烷基基团、含1到6个碳原子的烷氧基基团、羟基基团、氰基基团、羰基基团和羧酸酯基团。 $X^2 \sim X^{17}$ 优选选择氢原子、卤原子、含1到6个碳原子的烷基基团(更优选甲基或乙基)、含1到12个碳原子的羧酸酯基团(更优选含1到6个碳原子的羧酸酯基团)。式II和式III所代表化合物中的 X^7 和 X^{11} 尤其优选不能是氢原子,但可以是所述的取代基之一。打算用于标记燃料的化合物,将被燃烧,因环境问题和排放要求通常要避免含有卤素取代基。还应该清楚,当 X^1 是羧酸基团时,上式II和III被认为处在如下相互平衡中:



同样的关系也相应地在式(IV)和式(V)中存在。大多数情况下,更希望有内酯形成(III和V)。内酯有很多优点,可以增加抗拒标记物被无意除去的能力,可使未显色物的总色度减到最低。

式I所示的化合物在用显色试剂显色前通常无色或基本无色。显色中,式I所示的化合物转化为带色的离子形态。例如 Ar^1 上的酯基 $OC(O)$

R^1 (或 Ar^2 上的酯基 $OC(O)R^4$ 等)在显色中被显色剂碱水解,然后离子化,形成氧负离子(O^-)基团。该负离子存在使化合物显示浓色。另外,消除酯基、形成带电离子后,化合物水溶性要大的多。这表明虽然式 I 化合物不易从石油产品等有机介质中抽提出来,但是化合物 I 显色后却是可抽提的。这样就可以从产品中除去已显色化合物,以免引起颜色干扰,和/或可对标记物的浓度进行更精确的定量分析。

本发明的优选化合物为式 II~V 的二酯化合物。部分原因是显色容易和可靠。先前的技术中的某些显色标记物要求精确控制显色剂的种类和用量。例如有些标记物有显色不足的倾向,离子形成缓慢或要求极端过量的碱进行显色。在某些情况下,显色过度,形成双键阴离子,减低颜色生成。但是,式 IV 和式 V 的化合物以及式 II 和式 III 中, X^I 、 X^{II} 不为氢原子的化合物可以使这样的影响最小化。在化合物的两个酯基基团中,一个被认为水解并离子化成为有效的电子给体,另一个被认为水解后,形成酮氧原子,作为电子受体。氧负离子和酮协同产生明显的颜色。另外认为,如果有内酯的开环和离子化,要先于酯基水解和显色。

式 I 的化合物可以用作有机产品的标记物,尤其是石油产品和其它有机溶剂的标记物,并通过显色,作为识别石油产品或溶剂的手段。所适用的石油产品包括:燃料、润滑油、润滑脂,其它有机溶剂包括:二甲苯、甲苯、异辛烷和二氯甲烷,但是本发明并不仅限于此。可用本发明标记的液体石油产品的实例有汽油、柴油、燃油、煤油和灯油。优选的石油产品为柴油,它主要由线形、支化或环状烷烃组成。式 I 化合物的任何一种或几种的组合都可作为产品标记物。本发明的标记物,或说化合物可以方便地相互结合使用,也可与含荧光标记物的其它种类标记物结合使用。两种或多种标记物一起使用可以产生多种颜色,可以仅仅简单地改变每种标记物的相对浓度而形成独特组成的标

记物。如此，不同相对浓度的各混合物均可上市销售，即使仅仅改变相对量，不改变所用标记物的品种，也可作为不同产品销售。

标记化合物可以以干态的粉末或晶体加到石油产品或溶剂中，也可以以液体溶液浓缩物加入。由于易于处理，通常优选液体形态。为了得到含标记物的液体浓缩溶液，将标记物溶解或溶解在至少等重量的有机溶剂中，形成在石油产品中有高溶解度的非水溶液。与液体石油产品一起使用的合适溶剂包括芳香烃类溶剂和质子惰性溶剂，例如：芳香烃化合物，包括烷基苯如二甲苯和萘；芳香醇，包括苄醇和芳香烃取代的烷基醇如苯酚乙二醇酯等都是适用溶剂。质子惰性溶剂包括甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1-甲基吡咯烷酮、1-辛基吡咯烷酮、1-十二烷基吡咯烷酮、以及类似化合物。1-辛基吡咯烷酮是特别优选的质子惰性溶剂。这些溶剂可以单独使用，或优选地混合使用。在一实施方式中，混合溶剂包括一种或多种芳香烃类溶剂与一种或多种质子惰性溶剂，有机溶剂:质子惰性溶剂的比例为 99:1 到 1:99 重量份，更加典型的比例在 25:75 到 75:25 之间。本发明的标记物与适当的溶剂一起形成易溶于石油产品中的稳定液体混合物。自由流动的稳定标记物液体对石油业的吸引力远胜于干态或固态产品，主要是由于液体更易处理。但是，干态或固态标记物可以直接使用。

举例来说，标记物的液体浓缩液通常为有机溶剂中含大约 5%~50% 重量的标记物。溶液浓度的优选范围以标记物总重量计在 10%~50% 之间，较为典型的范围为 10%~50%，通常为 15%~25%。如上所述，适当的溶剂包括质子惰性溶剂和含质子惰性溶剂的混合溶剂。质子惰性溶剂在溶液中的量取决于标记物的添加量、标记物的化学结构、溶液的黏度、所用质子惰性溶剂的相对成本、以及该技术中的其它因素。特定浓缩液中所用芳香溶剂或共溶剂的选取基于所要标记的石油产品的种类。例如易挥发溶剂选作标记汽油产品，而挥发性较低的溶剂用

于标记和识别柴油或家庭取暖油的液体浓缩液。

典型的浓缩液配方含 10%到 35%的式 I 所示的标记化合物, 0%到 40%的质子惰性溶剂, 其余为芳香溶剂。在一实施方式中, 液体浓缩物含 15%到 25%的式 I 所示的标记化合物, 20%到 40%的质子惰性溶剂, 和 45%到 65%的芳香溶剂。

添加到要标记或示踪的有机产品中的标记物要达到可检测量。标记物的“可检测量”是指在检测被标记的有机产品或水性萃取液中, 标记物显色后能够被检测出所需添加的量。检测方法包括目测、光谱仪、或液相色谱。分光光度计分析通常在可见光范围内, 可以用常规的吸收/透射方式表达。但是, 当溶剂有很影响很大的背景色时, 所测试的结果最好还有第二种相关的模式或方法进行表达。通常, 标记物在有机产品中的量在至少 0.05ppm 到 50ppm 范围内, 更常见在 0.1ppm 到 10ppm, 最优选含量大约为 0.5ppm 到 5ppm。

由于标记物无色或基本无色, 而且溶解在有机产品中, 所以只有通过显色剂或显色试剂与标记物反应来检测它们的存在。本发明中的显色试剂为给电子化合物, 如碱, 优选强碱如碱金属氢氧化物, 最优选烷基季铵的氢氧化物。显色试剂一般加到标记产品的试样中, 使其浓度至少 10ppm, 更典型浓度范围为 100ppm 到 1000ppm, 最典型地在大约 200ppm 到大约 600ppm。标记产品中存在的可与碱反应的物质例如酸, 会与显色试剂竞争, 所以需要加入更多的显色剂。

显色试剂优选溶解在与标记产品相容的溶剂中形成显色组合物。典型的显色剂由 1%到 10%重量的显色试剂组成, 优选 2%~5%。显色剂添加体积与样品的体积比优选 1/1000 到 1/2, 更优选 1/20 到 1/5。显色剂组合物可进一步包括缓冲剂, 以控制显色条件, 尤其是抑制显色过度。

加入显色试剂后, 可对样品进行观察, 以确定样品中是否存在显色

的标记物。观察可用肉眼，或用适当的仪器，如紫外、可见或红外吸收分光光度计，或者是液相色谱。可以定性或定量确定，定量用于检测被标记产品是否被稀释。另外，本发明的标记物与显色试剂反应后可形成水溶性阴离子，该标记物可以被富集到水性萃取介质里。

如果仅仅需要定性地显示标记物存在，那么刚着色的，或“显色”的燃料样品可以倒回到取样的产品中。如此，显色试剂和标记物都消耗掉，所以不产生潜在的有害废物，如在路边进行测试不用收集废物进行处理。在显色标记物燃料样品倒回到取样产品中前，一旦重新加入与燃料相容的酸，可使标记物变回无色。燃料相容酸优选有机羧酸，如油酸或异硬脂酸。如此，燃料就不会因“显色”燃料的加入而被颜色污染；“显色”燃料有可能含活泼的、未反应的显色剂。

此外，还可以通过将显色标记物从显色燃料中萃取到萃取介质的方法使显色标记物更加明显。可以仅用水作为萃取介质加到样品中完成萃取，但是，优选使用水和相分离增强剂的混合物，相分离增强剂如脂肪醇、乙二醇、或乙二醇醚。采用相分离增强剂可以促使水相和有机相比较容易地分离。加到石油样品中的萃取介质通常的体积比率为大约1%到20%。另外，萃取相中还可有其它一些物质，如pH缓冲盐，以稳定显色的阴离子或标记物。在一实施方式中，萃取介质中还带显色剂，如烷基季铵氢氧化物，使显色和萃取一步完成。当然，其它一些强碱也可以使用，尤其是碱金属氢氧化物。当显色标记物的颜色被石油产品中的其它有色物遮蔽时，或显色标记物浓度很低时，优选进行萃取。

式I所示化合物可以由通常熟知的反应路线制备，以熟知的化合物或市售产品为起始物。通常，由二或三芳基取代甲醇（或内酯），其中芳基基团上至少有一个羟基，进行酯化反应生成本发明的酯化合物。但是，式I所示化合物的制备并不限于这种方法，其它一些制备方法

对于本领域内普通技术人员极易掌握。

如下的例子用于阐明本发明，但本发明并不局限于此。

实施例 1

在搅拌下于带有冷凝器的烧瓶中，将 346g 邻甲酚酞悬浮在 1500ml 二甲苯中，加入 190 g 丁酸酐，接着加入 2g 甲磺酸作催化剂。然后将该混合物回流，直到邻甲酚酞完全转化为相应的二丁酸酯，该二丁酸酯可用红外光谱或色谱测定。将产物置于真空下加热到 150℃，以除去所有易挥发的物质，这些物质包括溶剂二甲苯、未反应的丁酸酐和副产物丁酸。

烧瓶中非挥发性的物质主要是邻甲酚酞的二丁酸酯，将其与其自身重量 2 倍的 1-辛基-2-吡咯烷酮混合，然后用 Aromatic® 200 溶剂进一步稀释（Aromatic®是 Exxon 公司的注册商标），得到该酯的 20%的溶液。该组合物甚至在-35℃下也不会结晶。

实施例 2

在装有搅拌、温度计和加热装置的 2L 玻璃烧瓶中，加入 100g 甲磺酸、120g 邻甲酚和 90g 邻苯二甲酸酐。将该混合物搅拌并加热到 100℃，维持约 20 小时，直到工艺测试表明已经获得最大产率。然后将反应混合物到入 800g 冰和水的混合物中。维持温度在 50℃下，用 120g 50% 的氢氧化钠溶液中和至 pH 为 9~10，必要时进行冷却。得到邻甲酚酞悬浮产品。将产品过滤、洗涤和干燥。可以用于采用实施例 1 的步骤转化为诸如二正丁酸酯。

除了用过滤法回收邻甲酚酞外，还可以将水不溶性溶剂加入到该物质的水悬浮液中，例如加入 200 g Aromatic® 200 溶剂。然后将 80 g 碳酸钠和 40g 氢氧化钠加入该体系中。邻甲酚酞大部分溶解生成深紫

色溶液，将温度调节到 35℃。保持在 50℃以下，缓慢加入 210 g n-丁酸酐。然后，搅拌直至二正丁酸酯完全生成。二正丁酸酯可以用薄层色谱法测定。加入 500 g 水，在将反应混合物转移到分液漏斗中之前，将其加热到 90℃。静置一段时间后，混合物分层为两相。除去下层水相，然后将含有产物的上层有机相加热干燥脱水，最好在真空下进行。干燥的组合物过滤除去悬浮不溶物，然后稀释到产物含量统一为 20%。该过滤浓缩物在温度低至-10℃时具有良好的冻/融稳定性。它与汽油完全混溶。

10mg/L 的上述浓缩物在 K-1 煤油中的溶液，可与碱性显色剂反应，产生清澈的略带兰色的红色，最大吸收波长约在 573 nm 处。

实施例 3

将 Aromatic® 200 总重量的 60%用 1-辛基吡咯烷酮取代，其余均按实施例 2 进行反应。所得浓缩物甚至在温度低至-35℃时，还具有抗结晶性。与实施例 2 中产生的浓缩物相对比，该浓缩物与任意比例的汽油、柴油和煤油相混溶。

实施例 4

除用等摩尔的邻仲丁基酚取代邻甲酚外，其余按实施例 3 的方法进行合成。最后得到的浓缩物比实施例 3 的更稳定，甚至可完全溶于像工业煤油那样的饱和燃料中。当在燃油中被显色时，产生比实施例 3 带更多蓝光的红色，其最大吸收约在 580 nm 处。

实施例 5

用间甲酚取代邻甲酚，重复实施例 3 描述的合成，得到同样稳定的酯浓缩物。该产物显示在约 582nm 处有最大吸收的紫色。

实施例 6

与实施例 1 类似，将 1 克分子当量的 1-萘酚酞悬浮在二甲苯中，和过量的工业级的月桂酸酐反应。当酰化完成时，将反应混合物用辛基吡咯烷酮调节到活性产物为 20%的统一含量。所得的混合物具有良好的储存稳定性。当在煤油中被显色时，产生清澈的绿松石色，在约 650nm 处有吸收峰。

实施例 7

以工业级的混合庚烯异构体对 1-萘酚进行 Friedel-Crafts 烷基化反应生成庚烷化的 1-萘酚，以此为起始物制备 1-萘酚酞的类似物。

按实施例 2 的方法合成庚基萘酚酞，将它与乙酐反应最终转化为相应的二乙酸酯。最终产物颜色很浅，并可在 3:2 的 Aromatic® 200/辛基吡咯烷酮混合物中形成稳定的浓缩物，显色颜色为清澈的蓝-绿色，在 655nm 处有最大吸收。

实施例 8

以 167g 麝香草酚取代邻甲酚，重复实施例 2 所描述的合成。最终显色的颜色为清澈的蓝色，约在 598nm 处有最大吸收。

实施例 9

将实施例 1 制备的邻甲酚酞二丁酸酯注入 1L 柴油中，浓度为 4ppm。100ml 这种标记的柴油置于一透明的玻璃瓶中。在该玻璃瓶中加入 2%的三甲基苯基铵氢氧化物的 2-乙基己醇溶液 10ml，立刻显示的浓烈红颜色证实了标记物存在。取少量的显色柴油，放入标准试管中，在 580nm 最大吸收处在分光光度仪上进行测定，即可测定标记物的量。与已知浓度的标准样相比较，确认起始浓度为 4ppm。

实施例 10

将 4mg 的邻甲酚二丁酸酯加到 1L 柴油中。为了模拟假冒燃油，将 10ml 该溶液加到 90ml 的未标记柴油中。然后加入 10ml 2%三甲基苯基铵氢氧化物的 2-乙基己醇溶液，立刻生成红色证实燃油样品中存在标记物。以分光光度计对该颜色进行定量分析，测得标记物的浓度为 0.4ppm。

实施例 11

按实施例 10 的方法进行同样的实验，但用实施例 5 制备的间甲酚酞取代邻甲酚酞二丁酸酯，标记物显色为微红的紫罗兰色。

实施例 12

取 1 份含 20%百里酚酞二丁酸酯和 80%溶剂的溶液，与 8 份炉用油混合。将所得的溶液以相当于 90ppm 的剂量加到家用加热油中。然后将 100ml 该家用加热油溶液与 10ml 2%三甲基苯基铵氢氧化物的 2-乙基己醇溶液混合。生成蓝色证明存在标记化合物。

实施例 13

将 10mg 百里酚酞二丁酸酯加到 1L 二甲苯中。将 100ml 该溶液置于透明的玻璃瓶中，加入 10ml 5%三甲基苯基铵氢氧化物的乙醇溶液。立刻显示蓝色证实存在标记物。

实施例 14

将 10ml 实施例 13 制备的溶液加到 90ml 汽油中，再加入 10ml 5%三甲基苯基铵氢氧化物的乙醇溶液，立刻显示蓝色证实存在标记物。

实施例 15

将 2mg 实施例 4 制得的化合物加到 1L 汽油中，取 100 ml 该溶液放入透明的玻璃瓶中，加入 10ml 5%苛性钠溶液，盖上瓶塞，猛烈振荡，从瓶底分出紫红色的水相层，证实标记物存在。

实施例 16

将 8mg 实施例 6 制得的化合物加到 1L 汽油中，取 50 ml 该溶液放入透明的玻璃瓶中，加入 1ml 20%三甲基苯基铵氢氧化物的甲醇溶液。少量绿松石色层从瓶底分出，证明标记物存在。

实施例 17

按实施例 13 制备溶液和测试，但用实施例 7 描述的物质取代百里酚酞二丁酸酯。被显色的颜色为蓝-绿色。

虽然如此描述本发明，但是应清楚地认识到它们可以用许多方法进行改进，但它们的改进仍然在后续的权利要求中所定义的本发明的范围内。