

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5458461号
(P5458461)

(45) 発行日 平成26年4月2日(2014.4.2)

(24) 登録日 平成26年1月24日(2014.1.24)

(51) Int. Cl.		F I	
C 1 O L	1/226	(2006.01)	C 1 O L 1/226
C 1 O L	1/188	(2006.01)	C 1 O L 1/188
C 1 O L	1/24	(2006.01)	C 1 O L 1/24
C 1 O L	1/26	(2006.01)	C 1 O L 1/26
C 1 O L	1/19	(2006.01)	C 1 O L 1/19

請求項の数 29 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-527009 (P2003-527009)
(86) (22) 出願日	平成13年8月28日 (2001.8.28)
(65) 公表番号	特表2005-502760 (P2005-502760A)
(43) 公表日	平成17年1月27日 (2005.1.27)
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/026636
(87) 国際公開番号	W02003/022942
(87) 国際公開日	平成15年3月20日 (2003.3.20)
審査請求日	平成20年8月5日 (2008.8.5)

(73) 特許権者	502001259
	ユナイテッド・カラー・マニュファクチャ リング・インコーポレイテッド
	アメリカ合衆国、ペンシルバニア州189 40、ニュータウン、ニュータウン・ヤー ドリー・ロード660、スイート205、 ピー・オー・ボックス480
(74) 代理人	100081352
	弁理士 広瀬 章一
(72) 発明者	スミス、マイケル・ジュイ
	アメリカ合衆国、ペンシルバニア州189 40、ニュータウン、コロニアル・ドライ ブ98

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機溶剤系の分子タグ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 有機相を形成する石油製品；
b) 該石油製品に溶解したマーカ物質；および
c) 該有機相中で該マーカ物質と化合して検出可能な色を発現する、有機スルホン酸
ならびにリン酸のモノまたはジアルキルまたはアリールエステルよりなる群から選ばれた
非水の酸、
を含んだ組成物。

【請求項2】

前記酸が有機スルホン酸から選ばれる、請求項1記載の組成物。

10

【請求項3】

前記酸がドデシルベンゼンスルホン酸である、請求項2記載の組成物。

【請求項4】

前記酸がアルキルおよびジアルキルリン酸よりなる群から選ばれる、請求項1記載の組成物。

【請求項5】

前記酸が、pKa値が3.5以下のカルボン酸よりなる群から選ばれる、請求項1記載の組成物。

【請求項6】

前記酸が有機溶媒中の溶液として利用される、請求項1記載の組成物。

20

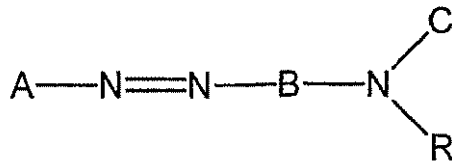
【請求項 7】

溶媒が脂肪族または芳香族炭化水素またはアルコールである請求項 6 記載の組成物。

【請求項 8】

前記マーカ物質が下記化合物である、請求項 1 記載の組成物：

【化 1】



10

式中、A、B、およびCは、互いに独立して、芳香族炭素環式部位であり、Nは窒素であり、そしてRはアルキル基または水素原子である。

【請求項 9】

AおよびCが、互いに独立して、フェニルおよびナフチルよりなる群から選ばれ、Bがフェニレンおよびナフチレンよりなる群から選ばれる、請求項 8 記載の組成物。

【請求項 10】

Rが分岐または非分岐のC₁～C₂₀アルキル基である、請求項 9 記載の組成物。

20

【請求項 11】

A、B、およびCにおける環に結合した水素原子が、ハロゲン、ニトロ、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、アルキルカルボニルオキシ、カルボキサミドおよびスルホンアミド基よりなる群から選ばれた、分子に認めうるほどの水溶性を付与することのない1または2以上の基で置換されている請求項 9 記載の組成物。

【請求項 12】

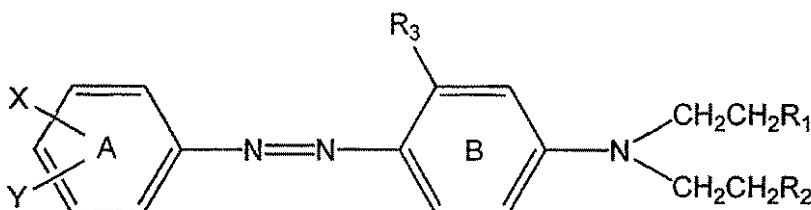
Aの前記水素原子が、ハロゲン、ニトロ、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、アルキルカルボニルオキシ、カルボキサミドおよびスルホンアミド基よりなる群から選ばれた基で置換されている、請求項 11 記載の組成物。

30

【請求項 13】

マーカが下記化合物である、請求項 1 記載のマーカ組成物：

【化 2】



40

式中、任意の水素原子が重水素原子で置換されていてもよく；環Aは0～2個の置換基XおよびYを含有し、ここでXおよびYはいずれもハロゲン、ニトロ、アルキル、アルコキシ、ヒドロキシ、アルキルカルボニルオキシ、カルボキサミドおよびスルホンアミド基よりなる群から選ばれた、分子に著しい水溶性を付与することのない置換基であり；R₁とR₂は、互いに独立して、水素、重水素、または置換ヒドロキシ基であり；そしてR₃はアルキル、アルコキシ、またはアシルアミノ基である。

【請求項 14】

50

前記マーカ物質がN,N-ジエチルアミノアゾベンゼンである、請求項13記載の組成物。

【請求項15】

前記置換ヒドロキシ基上の置換基が該ヒドロキシ基とアルキルビニルエーテルとの反応により得られたアセタール構造の部分形成している、請求項13記載の組成物。

【請求項16】

前記置換ヒドロキシ基上の置換基が該ヒドロキシ基とアルキルカルボン酸、そのハロゲン化物または無水物との反応により得られたエステル構造の部分形成している、請求項13記載の組成物。

【請求項17】

アルキルビニルエーテルがイソブチルビニルエーテルであり、前記マーカ物質がシーアイ・ソルベント・イエロー (C.I. Solvent Yellow) 124である、請求項15記載の組成物。

【請求項18】

R_1 および R_2 が水素原子である、請求項13記載の組成物。

【請求項19】

1または2以上の水素原子が重水素で置換されている、請求項13記載の組成物。

【請求項20】

前記石油製品が、前記マーカ物質に加えて染料をさらに含有する、請求項1記載の組成物。

【請求項21】

前記染料が1,4-アルキルまたは置換アルキルアミノアントラキノン化合物である、請求項20記載の組成物。

【請求項22】

前記染料がフェニルアゾフェニルアゾ-2-アミノナフタレンのアルキル誘導体である、請求項20記載の組成物。

【請求項23】

前記染料がシーアイ・ソルベント・レッド (C.I. Solvent Red) 23およびその環アルキル化類似物である、請求項20記載の組成物。

【請求項24】

a) 有機相を形成する石油製品；
b) 該石油製品に溶解したマーカ物質；および
c) 該有機相中で該マーカ物質と化合して検出可能な色を発現するpKa値が3.5以下の酸、
を含んだ組成物。

【請求項25】

a) 酸反応性マーカを含有する石油製品のサンプルを取得し；
b) 該サンプルに非水の酸溶液を含む顕色剤を添加して、その中で該酸とマーカとが化合して検出可能な色を発現している単一相を形成し；
c) この色を検出する、
ことを含む、酸反応性マーカを含有する石油製品の同定方法。

【請求項26】

前記マーカを分光光度計で検出および定量する、請求項25記載の方法。

【請求項27】

前記マーカが蛍光性で、これを分光蛍光計によって検出および定量する、請求項26記載の方法。

【請求項28】

前記マーカを分光蛍光計で検出および定量する、請求項27記載の方法。

【請求項29】

前記マーカが同位体で標識されており、該同位体を検出する請求項28記載の方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明では、有機溶剤溶液、特に石油製品の分子タグとなる新規な色原性（発色性）の化学物質が開示される。この新規物質を合成、検出および定量する方法も開示される。この検出方法は、或る種の公知のマーカ物質の新規かつ改良された検出および定量方法を提供する。本発明では、別個の抽出工程を必要とせずに、石油製品を含有する単相系に着色または蛍光が発現される。

【背景技術】

【0002】

約20 mg/L 以下の溶液濃度で有機溶剤に著しい着色をほとんど或いは全く付与しないプロトン受容性の化学物質は、特に石油から誘導された燃料用のマーカまたは標識剤 (taggant) としてたびたび提案されてきた。マーカは、同定（特定）すべき液体に溶解させておき、その後マークした液体に対して簡単な物理的または化学的検査を行うことにより検出される。マーカは時には政府機関によって、特定の等級の燃料に対して適正な税金を支払ったことを保証するために使用される。石油会社もまた、自社製品の希釈または変質を行った者を特定するのに助けるため自社製品をマーカでマークする。石油会社は、自社ブランドの石油製品が特定の規格、例えば、揮発度およびオクタン価、を満たしていることを確かめることや、自社の石油製品に洗浄剤および他の成分を含有する効果的な添加剤パッケージを提供することに多大の費用を費やすことが多い。消費者は製品の名前と品質表示に頼って、購入する製品が求める品質のものであると信用する。

【0003】

従来、この種のマーカ物質の存在は、燃料を酸物質の不混和性の水溶液またはかなり水性の溶液で抽出することにより検出され、場合によりさらに定量される。使用する酸物質の厳密な性質は、マーカ物質の特性に従って変化させることができる。酸は塩基性化合物（マーカ）と反応して、容易に目に見える多少とも強く着色したカチオンを生成する。このカチオンは水性の酸の相に溶解している。この方法は、米国特許第5,145,573号の開示に説明されている。

【0004】

抽出液中のマーカ物質の量も、例えば、可視光分光光度法により測定することがあり、その結果をその後に参照標準と比較して、燃料中の塩基性マーカの元の濃度を求める。定量を完結させるために、燃料の抽出を反復（典型的には2～3回）して最初に存在していたマーカの全量を回収することが時に必要になる。従って、マークされている燃料からこの反応によりマーカ物質を除去することも比較的簡単である。これが、従来の塩基性マーカ物質の欠点であり、税務官庁または個々の消費者をだまそうとすることがある悪徳業者がその種のマーカ物質を燃料から除去するのは比較的容易である。例えば、マークされた低オクタン価のガソリンをマーカを除去するように不正処理して、燃料をマークのないより高価なプレミアム燃料として再販売できるようにすることが可能となりうる。或いは、家庭用暖房油または鉄道もしくは農業用ディーゼル油として無税で販売されているマークされた2号燃料油からマーカを除去して、ずっと高価な、課税されている道路通行用ディーゼルエンジン燃料の値段でそれを再販売することもあるかもしれない。それにより、正当な収税当局はその収税が奪われることになる。米国では、1993年にマーカ・プログラムが施行されて以来、このような収税の収奪は約20億ドルも増大した。

【0005】

また、抽出され、分離された相は有害な廃棄物と分類されうるものであり、特に検査が「現場」で行われる場合には、安全かつ適法な廃棄処分の問題を生ずる。さらに、この相と接触した燃料は水で濡れていることがあり、そうになると、その元の燃料に戻すことが望ましくないため、さらなる廃棄物処理の問題を生ずる。

【発明の開示】

【 0 0 0 6 】

本発明の顕色剤、特に、有機リン酸またはスルホン酸の炭化水素またはアルコール溶液、を使用すると、マーカの表示の色または蛍光を明白かつ即時に目に見えるようにすることができる上、石油製品から抽出せず、それを定量することができる。

【 0 0 0 7 】

試験方法の迅速性と確実性は、現場試験においては、トラックの遅れや車両の不当な押収を最小限にするために非常に重要である。同位体標識も、色原体分析により既に得られた結果を、それとは独立して確認するための二次的分析法として有用となりうる。

【 0 0 0 8 】

本発明は、有機相を構成する石油製品、該石油製品に溶解したマーカ物質、および該有機相中で該マーカ物質と化合して検出可能な色を発現する非水の酸、を含む組成物を提供する。本発明はまた、有機相を構成する石油製品、該石油製品に溶解したマーカ物質、ならびに該マーカ物質および石油製品と化合して該有機相中で検出可能な色または蛍光を発現する酸、を含む組成物も包含する。

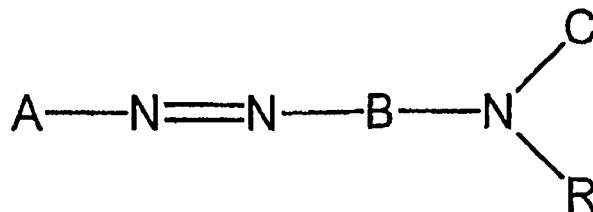
10

【 0 0 0 9 】

本発明は石油製品用のマーカ物質も提供する。このマーカは下記構造を有する：

【 0 0 1 0 】

【化 4】



20

【 0 0 1 1 】

式中、A、B、およびCは、互いに独立して、芳香族炭素環式部位であり、Nは窒素であり、そしてRはアルキル基または水素原子である。本発明はまた、まず酸反応性マーカを含む石油製品のサンプルを取得し；そして次に該サンプルに非水の酸または酸溶液からなる顕色剤を添加して、該酸とマーカとが化合して検出可能な色を発現した単一相を形成することを含む、酸反応性マーカを含む石油製品の同定方法も提供する。

30

【 0 0 1 2 】

本発明は、新規な分子性標識剤またはマーカ、およびそれと共に使用する顕色剤を提供する。顕色剤は、酸と反応する予め存在しているマーカに使用してもよい。マーカは、液体の石油製品中における有効使用レベルの濃度では本質的に目に見えないが、本発明の適当な顕色剤と接触するとはっきりした色および/または蛍光を与える。本発明の色または蛍光を発現させる処理は現場で簡単に実施でき、色の発現に使用する試薬は取扱いとリサイクルが容易である。

40

【 0 0 1 3 】

本発明では、石油から誘導された組成物用の酸反応性マーカの検出および定量処理を、水相への抽出を行わずに、石油製品中で直接行うことができる。この反応は、その石油製品と混和性の非水有機酸溶液を用いて行うことが好ましい。この化合は、マーカ物質の存在についての瞬時の視覚的な、または所望により機器による表示を生ずる。マーカ濃度を、例えば、標準的な分光光度法により正確に求めることもできる。本発明の方法は、定量結果を得るのに酸水溶液による抽出を繰り返し、完全な相分離（分液）を生ずるのに時間がかかるのに比べて、より迅速でより便利である。この新規な方法は、顕色したマークされた製品を、場合により、その酸顕色剤を、例えば、その石油製品と混和性の脂肪

50

族アミンで中和してから、その元の製品に戻すことができるので、潜在的な環境上の廃棄物処理の問題も低減する。この方法はまた、水性の酸の条件下では石油製品から容易に抽出されない酸反応性マーカ物質の使用を可能にする。

【0014】

本発明の顕色剤は、一般にR-OHと表示され、ここで、OH基はpKaが3.5以下の酸部分の一部であり、Rはモノアルキルもしくはアリールスルホン酸部分またはモノアルキルもしくはジアルキルリン酸部分である。

【0015】

マーカ顕色用の好ましい酸は、石油製品と完全に混和性のものである。また、定量分析のためには、それがマーカ物質と反応して生ずる塩も燃料中に完全に可溶性であるべきである。

10

【0016】

酸の最終選択は溶解パラメータに従って系ごとに変化することがある。例えば、高オクタン価のガソリンは、マーカ物質と顕色剤に対して良好な溶解力を有する芳香族炭化水素類をかなりの量で含有することが多い。反対に、ケロシン燃料や潤滑油は実質的に脂肪族質および/または脂環式質であり、多くのマーカ物質およびそれらの酸との反応で得られた塩に対する溶解特性が比較的低い。

【0017】

メタンスルホン酸に似た有機スルホン酸も使用できるが、より複雑な有機官能性を有する酸の方が混和性のためには望ましい。特に好ましいのは高級アルキル化ベンゼンスルホン酸、特にC₁₀~C₂₀アルキル置換ベンゼンスルホン酸であり、その中でもドデシルベンゼンスルホン酸が最も好都合である。この化合物は多くの洗濯その他の洗浄剤の基礎原料として大量生産されている。ドデシル鎖は線状でも分岐していてもよいが、線状化合物の方がより容易に生分解する点で好ましい。どちらも本発明において完全に有効である。

20

【0018】

スルホン酸の代替物として、リン酸のモノまたはジアルキルまたはアリールエステルも顕色剤または検出用試薬として使用できる。多くのこのような化合物が工業的に入手可能であり、有機スルホン酸の場合と同様に、最終選択は、その燃料と試験する系との相溶性(compatibility)に依存する。広範な相溶性を有し、従って特に好ましい化合物の1例は、リン酸のジ(2-エチルヘキシル)エステルである。

30

【0019】

検出方法に使用する顕色剤の量は、マーカ物質1モル当たり少なくとも1モル当量であり、好ましくは2~5倍過剰である。酸の顕色剤は、炭化水素、アルコキシまたはグリコールエーテル中の希釈溶液の形態で添加することが好ましい。その理由は、石油製品中のマーカ物質の濃度は100 mg/L以下であり、使用する顕色剤の酸のモル量も非常に少なくなるので、未希釈の物質として添加するのは不便であるからである。ガソリン燃料に対しては、トルエン、キシレン、エタノールまたはn-プロパノールといった揮発性のかなり高い溶媒が推奨される。ケロシンのように揮発性がより低い燃料に対しては、2-エチルヘキサノールまたは1-ドデカンが、この種の系との相溶性がより高いために好ましい。これらの溶媒は、潤滑油やグリースに対して使用するのにも適している。後者の場合、グリース中に他の塩基類、特に水酸化リチウムのような無機化合物が存在するため、ドデシルベンゼンスルホン酸の濃度は大幅に増大させなければならないことがある。一般的に言って、酸：マーカ物質の比率は、各種の異なる系におけるマーカの顕色を最適にするため、広い濃度範囲にわたって変動させることがある。本発明の方法において使用する酸の濃度は典型的には、従来技術に述べた水溶液または水性アルコール溶液の顕色剤/抽出剤よりずっと少ない。

40

【0020】

本発明における酸の活性濃度レベルは0.05モルさらにはそれ以下となりうる。これは、抽出法で用いる2.5~3.0モルの酸という推奨濃度とよい対照をなす。従って、本発明の顕色試薬は、特に現場試験の状況において、従来推奨法に比べて、腐食性が低く、潜在

50

的に取扱い時の有害性がずっと低くなる。

【0021】

酸顕色剤の適当な溶媒としては、脂肪族および芳香族の炭化水素、アルコール、グリコールおよびグリコールエーテルが挙げられる。メタノール、エタノールおよびプロパノールのような低級アルコールは、特に石油製品がガソリンである場合この目的に好都合であるが、最も好ましいのはトルエンやキシレンのような炭化水素である。他の石油製品に対して使用する、例えば、マークしたディーゼル燃料と一緒に使用するには、より揮発性の低い溶媒が好ましい。一般に、この点では、高級脂肪族および芳香族炭化水素が特に有用であり、特にイソオクタン、ドデカンその他の脂肪族炭化水素は、良好な溶解力および石油燃料との混和性、室温での低い蒸気圧、高い引火点、および突然変異の誘発性がないこと
10

【0022】

本発明の溶液中の酸の濃度は、広範囲にわたって変動させうる。燃料サンプル中のマーカークの全量と反応するのに十分な酸を存在させることが好ましい。実用的理由から、溶媒中の酸濃度が約0.5~10%、好ましくは約1%の溶液が商業目的には望ましいと考えられる。従って、溶媒は通常は本発明の非水系顕色剤の約90~99%を占める。

【0023】

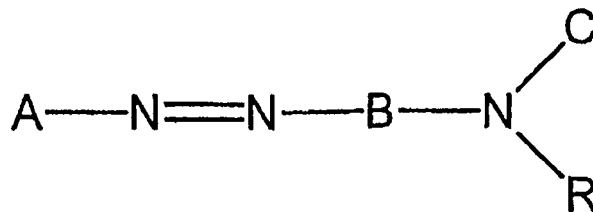
本発明の顕色試薬は、例えば、本発明の新規なマーカーク物質と一緒に使用してもよく、
20
或いはソルベント・イエロー56またはソルベントイエロー124といった従来のマーカークと一緒に使用してもよい。

【0024】

本発明の好ましい新規な標識剤またはマーカーク物質は、下記の一般構造により表される芳香族炭素環式モノアゾ化合物である。

【0025】

【化5】



【0026】

式中、A、B、およびCは芳香族炭素環式部位、好ましくはベンゼンまたはナフタレンであり、Nは窒素原子を表し、そしてRはアルキル基または水素原子である。Rは好ましくは分岐または非分岐のC₁~C₂₀アルキル基である。
40

【0027】

単位A、B、およびCに結合した水素原子は、分子に認めうるほどの水溶性を付与することのない1または2以上の他の原子または基で場合により置換されていてもよい。典型的な置換基は、ハロゲン原子、ニトロ、アルキル、アルコキシもしくはヒドロキシ基、カルボン酸エステル、カルボキサミドまたはスルホンアミド官能基でよい。特に有用であるのはアルキル基のような置換基であり、この置換基は、多くの石油燃料において優勢である有機溶剤、特に脂肪族炭化水素中でのこの塩基性マーカーク物質の溶解度を高める。また、マーカーク物質が燃料の一部として燃焼されるものである場合、イオウ酸化物やハロゲン化水素のような大気汚染物となりうる物質の放出を避けるために、その組成を炭素、水素、窒素および酸素原子だけに制限することが非常に望ましい。
50

【0028】

本発明のモノアゾマーカ化合物は、好ましい炭素環式第一芳香族アミンをジアゾ化した後、1位のN-アリアルアミノ置換基に対して芳香核の4位でアゾ結合を受けるためにフリーであるN-アリアルアミノベンゼンアミンまたはN-アリアルナフタレンアミンにアゾ結合させることを含む従来の方法により製造することができる。

【0029】

実用上および経済上の理由から、好ましい第一アミンはアニリン及びその環アルキル化誘導体、特にドデシルアニリンである。別の有用なアミンはアミノ安息香酸のエステルであり、エステル基の主要な機能は炭化水素溶剤、特にガソリン、ディーゼル油（軽油）、家庭燃料および潤滑油ならびにケロシンの主成分である脂肪族、ナフテン系および脂環式炭化水素中におけるマーカ物質の溶解度を高めることである。

10

【0030】

或いは、本発明の好ましい化合物は、4-アミノジフェニルアミンをジアゾ化した後、そのアゾ基をフェノールまたは置換フェノールに結合させることによって合成することができる。結合成分として特に有用であるのはアルキルフェノールであり、アルキル基の適当な選択により、生成した化合物が上述した脂肪族、ナフテン系および脂環式炭化水素溶剤中で良好な溶解度を持つことが確保されるようになる。

【0031】

下記の実施例は本発明を例示するが、その範囲を制限するものではない。

【0032】

(実施例1)

攪拌されている1リットルのガラスフラスコに氷50グラムと次に32%塩酸28.1グラムを入れる。混合物を0__で攪拌しながら、キシレン50 ml 中のドデシルアニリン26.1グラムを滴下する。次に、温度を5__以下に保持しながら、40%亜硝酸ナトリウム17.25 グラムを添加する。陽性スルホン試験(positive sulfone test) を10分間保持した後、スルファミン酸を加えて過剰の亜硝酸ナトリウムを除去する。この反応液にキシレン50 ml 中のジフェニルアミン16.9グラムを投入し、攪拌する。ギ酸ナトリウムを添加してpHを3に調整する。結合が完了したら、反応液をアンモニアで中和し、放置する。水を除去し、溶媒を蒸発させて88.8%粗生成物を得る。キシレンに溶解した10 mg/L のこの物質は、ドデシルベンゼンスルホン酸と反応した時に鮮やかな青紫(violet)色に変わり、吸収極大は561

20

30

【0033】

(実施例2)

攪拌されている1リットルのガラスフラスコに氷50グラムと次に32%塩酸28.1グラムを入れる。混合物を0__で攪拌しながら、キシレン50 ml 中のドデシルアニリン26.1グラムを滴下する。次に、温度を5__以下に保持しながら、40%亜硝酸ナトリウム17.25 グラムを添加する。陽性スルホン試験を10分間保持した後、スルファミン酸を加えて過剰の亜硝酸ナトリウムを除去する。この反応液にキシレン50 ml 中のN-メチルジフェニルアミン18.3グラムを投入し、攪拌する。ギ酸ナトリウムを添加してpHを3に調整する。結合が完了したら、反応液をアンモニアで中和し、放置する。水を除去し、溶媒を蒸発させて92

40

【0034】

(実施例3)

攪拌されている2リットルのガラスフラスコに45%水酸化ナトリウム12 ml と水200 ml を入れ、続いてジ-sec-ブチルフェノール20.6グラムを入れる。この容器を70__に加熱した後、50__に冷却する。別の1リットルのフラスコに、水200 ml、32%塩酸28.1グラム、および4-アミノジフェニルアミン塩基18.4グラムを入れた後、加熱する。アミノジフェニルアミンがその塩酸塩に転化されたら、混合物を10__に冷却し、亜硝酸ナトリウム17.25 グラムを加える。陽性スルホン試験を10分間保持した後、スルファミン酸を加えて過

50

剰の亜硝酸ナトリウムを除去する。生成したジフェニルアミンジアゾ溶液を、上記のジ - sec - ブチルフェノール溶液に、pHを12以上に保持しながら添加する。結合が完了したら、酢酸を添加して溶液をpH3に酸性化する。次に、この不均質溶液のpHを6.5に調整する。水を除去し、溶媒を蒸発させて93.0%粗生成物を得る。この生成物の10 mg/L 溶液は、2 - エチルヘキシルリン酸と反応した時に赤味があった青色に変わり、吸収極大は588 ナノメートルであった。

【0035】

(実施例4～8)

【表1】

実施例番号	ジアゾ成分	結合成分	プロトン化時の外観色	吸収極大 (nm)
4	ドデシルアニリン	1-フェニルアミノナフタレン	青	616
5	ドデシルアニリン	3-メチルジフェニルアミン	青紫 (バイオレット)	559
6	2-アミノ安息香酸ブチル	ジフェニルアミン	赤	543
7	4-アミノ安息香酸ブチル	ジフェニルアミン	青っぽい赤	549
8	4-アミノジフェニルアミン	4-ノニルフェノール	バイオレットブルー	599

10

20

【0036】

上記の新規なアゾ系マーカ物質に加えて、従来技術において燃料マーカとして推奨されている他の塩基性有機化合物も、それらが従来はプロトン供与性試薬の水溶液またはかなり水性の溶液での抽出による検出等にしか推奨されていなくても、本発明の方法によりそれらを有効に検出および定量することができる。特に興味あるのは、通常は無色であるか、かすかに着色するトリアリールメタン、キサンテン、アジンおよび他の関連染料の塩基である。これらの塩基はプロトン化して、強く着色したアンモニウム、オキソニウムおよびカルボカチオンを形成する。容易に入手可能な物質としては、メチル・バイオレット塩基のようなトリアリールメタンカルピノール類、クリスタル・バイオレットラクトンおよびローダミンB塩基のようなトリアリールメタンラクトン類、ならびにピクトリア・ブルー塩基およびナイル・レッドAのようなアミン類が挙げられる。これらの化合物は、有機溶媒中の0.1～200 mg/Lの濃度で存在するが、好ましくは1～20 mg/Lを非水系の酸または本質的に非水の酸溶液と反応させて、可視スペクトル領域の波長においてそれから十分に取り出された光を吸収する強く着色したカチオンを生成し、燃料または潤滑油に目に見える黄色ないし褐色の色を付与することができる。非常に濃い(暗い)燃料等の場合には、線形吸収スペクトルを微分、特に2階微分(second derivative)法により処理して

30

40

【0037】

(実施例9)

ローダミンB塩基であるシーアイ・ソルベント・レッド(C.I. Solvent Red) 49のフェノールグリコールエーテル中の希釈溶液の少量を無色透明の1号ケロシン灯油に添加して、該ローダミンB塩基の2 mg/L濃度の無色溶液を作製する。この燃料100 mlに工業用ドデシルペンゼンスルホン酸のドデカン中1%溶液10 mlを加える。直ちに強い桃色の蛍光が生じ、その吸収極大は545 ナノメートル(nm)であり、発光極大は565 nmである。燃料中の未知濃度のローダミンB塩基を、校正した参照標準との比較により定量してもよい。非常に低い濃度のローダミンしか存在しないか、燃料が高いバックグラウンド色を有する場合には、分光光度法より分光蛍光法の方が検出と定量をより容易に行うことができるかも

50

しれない。

【0038】

(実施例10)

無鉛ガソリン1リットルを、変性エタノールに溶解したメチルバイオレット塩基の0.1%溶液10 ml に添加する。これは、燃料を10 mg/L の濃度で染料塩基によりマークしたことになる。マークしたガソリン100 mlをマークしていないプレミアムガソリン900 mlとよく混合する。この混合物100 mlにジ(エチルヘキシル)リン酸の1%キシレン溶液10 mlを添加したところ、直ちに青紫色の着色が発現し、この色を分光光度法により定量して、希釈ガソリン中の1 mg/Lのマーカ濃度を確認することができる。この青紫色に着色したガソリンにN, N - ジメチルエタノールアミン1 mlを添加すると、色は消え、燃料は以前の

10

【0039】

(実施例11)

ジ(2-エチルヘキシル)リン酸の代わりに1,1,1-トリクロロ酢酸の1%溶液を使用した以外は実施例10に記載の操作を繰り返す。メチル・バイオレットマーカ物質について同じ定性結果が得られる。

【0040】

(実施例12)

Unisol™ Liquid Red BNMにより26 mg/L -1の濃度で予め着色してある2号家庭用暖房油1リットルを、米国IRS(国税庁)の規制に従って、5 mg/L-1の濃度でピクトリア・ブルーB塩基によりマークする。マークした暖房油100 mlに、2-エチルヘキサノール中のドデシルベンゼンスルホン酸の1%溶液10 mlを加える。燃料は直ちに外観が赤から紫(purple)色に変化する。顕色(色変化)した燃料のサンプルを吸光分光光度計で走査にかけると、赤と青の相対濃度を測定することができる。

20

【0041】

(実施例13)

実施例12で例証したピクトリア・ブルーB塩基の代わりに、実施例1に従って合成したアゾ化合物の同じ濃度を使用すると、赤色染料とマーカの類似の定量が得られる。

【0042】

(実施例14)

カナダ、オンタリオ州の規制に従って4 mg/Lのシーアイ・ソルベント・レッド164 と11 mg/Lのシーアイ・ソルベント・イエロー124 とで着色した家庭用暖房油100 mlに、ドデシルベンゼンスルホン酸の1%溶液10 mlを加えた。ソルベント・イエロー124塩基がマゼンタ赤のカチオンに転化するため、燃料の外観は直ちに薄い赤味がかかった橙色からより濃い赤い色調に変化する。色変化した燃料のサンプルを吸光分光光度計で走査にかけ、結果を2階微分または多成分(multiple components)により処理すると、元の燃料におけるソルベント・レッド164 とソルベント・イエロー124の濃度を定量することができる。この検出法は、塩酸水溶液による燃料サンプルの抽出を2~3回行う既存の方法に比べて、ずっと迅速で便利である。なぜなら、抽出法では、各抽出液を別々に分離した後、それらを混合する必要があり、次いで時には燃料の同伴液滴を除去するために濾過しないと、分

30

40

【0043】

(実施例15)

WO 99/67346の実施例6に従う、そこに提案された燃料マーカのサンプルを、ジアゾ化ドデシルアニリンをN, N - ジエチル - m - トルイジンでアゾ結合することにより合成した。マーカ物質の検出法は、それを含有する燃料を、10N塩酸水溶液とエチルアルコールの容量で等量の混合物で抽出することを含む。同じマーカ物質を、上の実施例10に記載したようにドデシルベンゼンスルホン酸の無水溶液と反応させることによって、取扱い時の危険性がより少なく、より便利に検出することができる。

【0044】

50

(実施例 16)

ジアゾ化アニリンを米国特許第5,737,871号の実施例2と同様にN-フェニル-N-エチルエタノールアミンの酪酸エステルとアゾ結合させて、そこに提案された燃料マーカ-を作製した。同じ米国特許の請求項6に従って、燃料中のマーカ-物質の存在を酸水溶液での抽出により検出する。この物質を本発明では無水の酸と燃料中で直接反応させて、瞬時にそれを検出および定量することもできる。これは、酸水溶液での抽出に比べて、より便利で、より時間がかからず、より危険性が小さい。

【0045】

本発明を以上に好適態様に関して説明した。上述した発明に対して本発明の範囲を逸脱せず多くの改変をなすことができる。

(実施例 17)

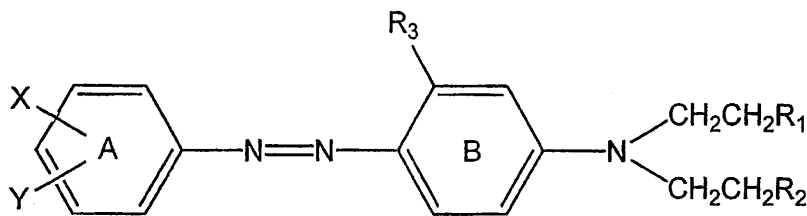
アミノ-N-2'-エチルヘキシルベンエンズルホンアミドのサンプルをジアゾ化し、N,N-ジエチルアニリンにアゾ結合させた。生成物はほとんどの炭化水素に易溶性の黄色い結晶質固体である。未着色ガソリン中の10 mg/L 溶液は、ドデシルベンゼンズルホン酸の稀釈溶液と反応させると明るい赤色の色調に顕色した。

【0046】

本発明で有用なマーカ-は下記一般式でも表される。

【0047】

【化6】



【0048】

式中、上式で表される分子の任意の水素原子が重水素原子で置換されていてもよい。環Aは0~2個の置換基XおよびYを含有しうる。ここで、XおよびYは、分子に著しい水溶性を付与することのない任意の置換基を意味する。XおよびYは、例えば、(互いに独立して)、ハロゲン原子、ニトロ基、より好ましくはアルキルおよびアルコキシ基またはカルボン酸基のエステルもしくはアミドでよい。やはり有用であるのは、N-アルキルズルホンアミド基である。R₁とR₂は、水素もしくは重水素原子、または置換ヒドロキシ基、特にアルキルカルボン酸から誘導されたエステル官能基の一部もしくはアルキルビニルエーテルとの反応により誘導されたアセタール官能基の一部を構成する基でよい。R₃はアルキル、アルコキシ、またはアシルアミノ基である。

【0049】

別の態様において、本発明のマーカ-を、別の染料を含有している石油製品に添加してもよい。このマーカ-物質は、この石油製品のサンプル中において、別個の抽出工程を行わずに、上記のように、酸によって顕色させることができる。換言すると、別の染料の存在は、本発明に係るマーカ-物質の顕色と検出を妨害しない。本発明のマーカ-物質に加えて使用しうる染料としてはシーアイ・ソルベント・レッド23が挙げられ、その環アルキル化同族物も本発明において使用できる。シーアイ・ソルベント・レッド23の環アルキル化同族物としては、シーアイ・ソルベント・レッド24、25、26、27、164 および164:1 が挙げられる。シーアイ・ソルベント・イエロー124 も本発明において使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
G 0 1 N 21/77	(2006.01)	G 0 1 N 21/77	B
G 0 1 N 21/78	(2006.01)	G 0 1 N 21/78	C
G 0 1 N 31/00	(2006.01)	G 0 1 N 31/00	V
C 0 9 B 29/085	(2006.01)	C 0 9 B 29/085	A
		C 0 9 B 29/085	B
		C 0 9 B 29/085	Z

(72)発明者 デサイ、バラト

アメリカ合衆国、ニュージャージー州07456、リングウッド、アッシュ・コート4

(72)発明者 フレデリコ、ジャスティン・ジェイ

アメリカ合衆国、ペンシルバニア州19030、フェアレス・ヒルズ、ヒドゥン・フォレスト・コート116

審査官 藤代 亮

(56)参考文献 特開昭53-113830(JP,A)

特表平09-507253(JP,A)

国際公開第99/067346(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

・IPC

C 1 0 L 1 / 2 2 6

C 1 0 L 1 / 1 8 8

C 1 0 L 1 / 1 9

C 1 0 L 1 / 2 4

C 1 0 L 1 / 2 6

G 0 1 N 2 1 / 7 7

G 0 1 N 2 1 / 7 8

G 0 1 N 3 1 / 0 0

C 0 9 B 2 9 / 0 8 5