公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：P3113071

※ 申請日期：P3-5-10　　※IPC 分類：C09B1/28

一、發明名稱：（中文/英文）

以經取代蒽醌化合物標記碳氫化合物之方法

METHOD FOR MARKING HYDROCARBONS WITH SUBSTITUTED ANTHRAQUINONES

二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

美商羅門哈斯公司
ROHM AND HAAS COMPANY

代表人：（中文/英文）

馬克　S　亞德勒
ADLER, MARC S.

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號
PATENT DEPARTMENT 100 INDEPENDENCE MALL WEST
PHILADELPHIA, PA. 19106-2399 U. S. A.

國　籍：（中文/英文）

美國 U.S.A.

三、發明人：（共 2 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 大衛　洛迪里克　巴克斯特
   BAXTER, DAVID RODERICK
2. 金　山　侯
   HO, KIM SANG

住居所地址：（中文/英文）

1. 英國米爾菲德西約克夏市布拉肯道5號
   5 BRACKEN GROVE, MIRFIELD, WEST YORKSHIRE, WF14 OEX, ENGLAND
2. 美國賓州里齊伯洛市耶森路64號
   64 JASONS WAY, RICHBORO, PENNSYLVANIA 18954, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

1. 英國 U.K.
2. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年05月23日；60/472,993

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

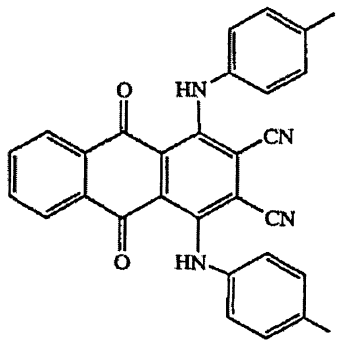
【發明所屬之技術領域】

本發明通常係關於一種以經取代蒽醌化合物標記碳氫化合物之方法。

【先前技術】

本發明係關於以經取代蒽醌化合物標記石油碳氫化合物之方法，該蒽醌化合物隨之加以識別。

日本專利申請案JP61－246258揭示經取代雙氰基蒽醌作為濾光器著色劑，其包括如下之結構：



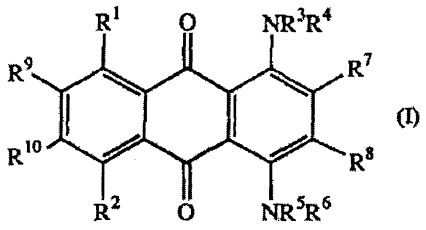
但該參考文獻並未揭示標記石油碳氫化合物之方法。

已將很多種染料用於標記石油碳氫化合物。其中有一些價格昂貴、難以製備，或不夠穩定。多種染料之組合可用作數字標記系統，其中每種染料量之比率形成經標記產物之代碼。希望用作石油標記物之額外化合物能最大化所得之代碼。本發明提出的問題就是要找到用於標記石油碳氫化合物之額外標記物。

【發明內容】

本發明針對一種標記液體石油碳氫化合物之方法。該方法包含：向液體石油碳氫化合物加入至少一種具有式(I)之

經取代蒽醌染料：



(I)

其中R^1及R^2獨立地為氫、羥基、OR^{11}、胺基或$NR^{11}R^{12}$；R^3及R^5獨立地為烴基、芳基、芳烴基、雜烴基或雜環基；R^4及R^6獨立地為氫或烴基；R^7、R^8、R^9及R^{10}獨立地為氰基、硝基或氫，但是R^7、R^8、R^9及R^{10}中至少兩個為氰基或硝基；R^{11}係烴基、芳基、芳烴基、雜烴基、雜環基或烴醯基；R^{12}係氫或烴基；且其中該(等)經取代蒽醌染料具有690 nm至1000 nm範圍內的最大吸收值。

【實施方式】

除非另外指出，否則所有百分數均為重量百分數。百萬份之幾("ppm")之濃度均基於重量/體積來計算。當未規定用於量測最大吸收之溶劑時，則碳氫化合物溶劑為較佳。藉由量測具有1 cm路徑長度之吸收單元("AU")對於10 mg/L溶液的吸收值來確定消光值。術語"石油碳氫化合物"係指主要具有碳氫化合物組成之產物，儘管其可含有微量的氧、氮、硫或磷；石油碳氫化合物源自石油精煉加工過程；其包括(例如)潤滑油、液壓流體、制動流體、汽油、柴油、煤油、噴氣燃料及熱燃油。"烴基"為具有1至20個碳原子的線性、分支狀或環形排列之烴基。烴基視情況具有一或多個雙鍵或三鍵。允許一或多個鹵基、羥基或烴氧基取代之烴

基。烴氧基又可經一或多個鹵基取代。烴基較佳不具有鹵基或烴氧基取代基，烴基為飽和及不飽和。"雜烴基"為其中至少一個碳原子經O、NR或S置換之烴基，其中R為氫、烴基、芳基或芳烴基。"芳基"係源自芳香烴化合物之取代基。烴基共具有6至20個環原子，且具有一或多個分離或稠合的環。"芳烴基"係經"芳基"取代之"烴基"。"雜環基"係源自具有5至20個環原子之雜環化合物的取代基，環原子中至少有一個是氮、氧或硫。雜環基較佳不含硫。允許下列基團中之一或多個在芳基或雜環基上取代：鹵基、氰基、硝基、羥基、烴氧基、烴基、雜烴基、烴醯基、胺基，或經一或多個烴基、芳基、芳烴基、雜環基、雜烴基取代之胺基，其中一或多個鹵基可以取代烴基、雜烴基、烴醯基或烴氧基。芳基及雜環基不含有鹵素原子。在本發明之一較佳實施例中，芳基及雜環基未經取代或僅經烴基取代。"芳香雜環基"係源自芳香雜環化合物之雜環基。

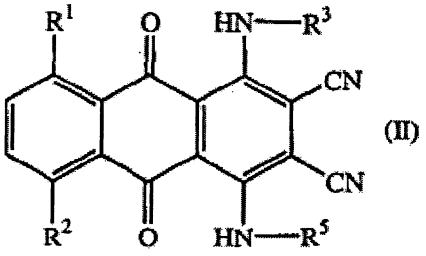
在本發明之一實施例中，R^4及R^6係氫；在另一實施例中，R^4及R^6係烴基，較佳係C_1-C_4飽和未經取代之無環烴基。在一實施例中，式(I)中的R^3、R^5及R^{11}係烴基、芳基或芳香雜環基。R^3與R^5較佳表示相同取代基。在本發明之一實施例中，R^3與R^5為經至少一個C_2-C_{20}烴基取代之芳基；或為經至少一個C_2-C_{20}烴基取代之芳香雜環基；或者，R^3與R^5為經至少一個C_4-C_{20}烴基取代之芳基或經至少一個C_4-C_{20}烴基取代之芳香雜環基；較佳為R^3與R^5係經至少一個C_2-C_{20}烴基取代之苯基，更佳係經至少一個C_4-C_{20}烴基取代之苯基。當

R^3與R^5為芳基或芳香雜環基時，R^4與R^6較佳為氫。

在本發明之一實施例中，R^3與R^5為烴基，較佳為C_2-C_{20}烴基，更佳為C_4-C_{20}烴基；R^3與R^5較佳為飽和未經取代之烴基。在本發明之一實施例中，R^3與R^5為C_5-C_8環烴基；R^3與R^5較佳為飽和未經取代之C_5-C_8環烴基，且R^4與R^6為氫。在一較佳實施例中，R^3與R^5為環己基。在另一較佳實施例中，R^3與R^5為C_5-C_8環烴基，R^4與R^6為氫，且R^1與R^2為$NR^{11}R^{12}$，其中R^{12}為氫且R^{11}為C_5-C_8環烴基，較佳為飽和未經取代之烴基；R^3、R^5較佳係環己基且R^1與R^2係環己基胺基。

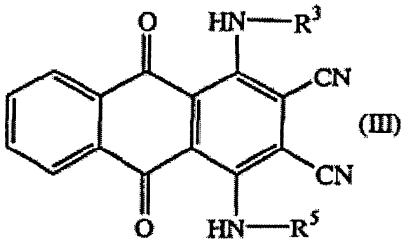
在另一較佳實施例中，R^3與R^5係經至少一個C_2-C_{20}烴基取代之芳基或經至少一個C_2-C_{20}烴基取代之芳香雜環基，R^4與R^6為氫，且R^1與R^2係NHR^{11}，其中R^{11}為經至少一個C_2-C_{20}烴基取代之芳基或經至少一個C_2-C_{20}烴基取代之芳香雜環基。在一實施例中，R^7、R^8、R^9及R^{10}係氰基或氫。在一實施例中，R^7、R^8、R^9及R^{10}全部表示氰基。在一實施例中，R^7、R^8係氰基，R^9、R^{10}係氫。R^1、R^2較佳獨立地為氫、羥基或$NR^{11}R^{12}$。R^{11}較佳為烴基或芳基。在本發明之一較佳實施例中，R^{11}係C_2-C_{20}烴基。R^1、R^2較佳代表相同取代基。R^1、R^2最佳代表氫或$NR^{11}R^{12}$。在一實施例中，R^1、R^2係$NR^{11}R^{12}$，且R^3、R^4、R^5、R^6、R^{11}及R^{12}係烴基，較佳為相同烴基；在一較佳實施例中，R^3、R^4、R^5、R^6、R^{11}及R^{12}係C_1-C_4飽和未經取代之無環烴基，且最佳為甲基。

在本發明一較佳實施例中，R^7與R^8係氰基，R^4與R^6係氫，R^9與R^{10}係氫，且經取代蒽醌染料具有式(II)：



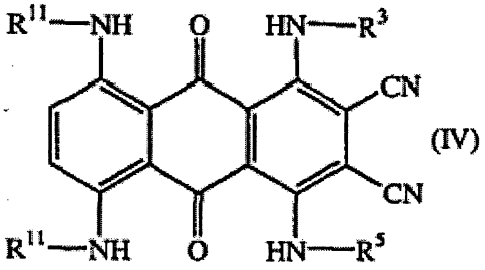
(II)

在本發明另一較佳實施例中，R^7與R^8係氰基，R^4與R^6係氫，R^9與R^{10}係氫，R^1與R^2係氫，且經取代蒽醌染料具有式(III)：



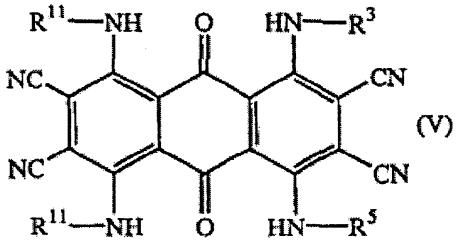
(III)

在本發明另一較佳實施例中，R^7與R^8係氰基，R^4與R^6係氫，R^9與R^{10}係氫，R^1與R^2係NHR^{11}，且經取代蒽醌染料具有式(IV)：



(IV)

在本發明之另一較佳實施例中，R^7、R^8、R^9及R^{10}係氰基，R^1與R^2係NHR^{11}，R^4與R^6係氫，且經取代蒽醌染料具有式(V)：



(V)

下表提供式(I)之若干經取代蒽醌染料之最大吸收值λ_{max}。

就列出之所有染料而言，R^4與R^6皆為氫。

R^1,R^2	R^3, R^5	R^7, R^8, R^9, R^{10}	λ_{max}, nm
H, H	4-CH_3Ph, 4-CH_3Ph	CN, CN, H, H	720
H.H	$(CH_3)_2CH$, $(CH_3)_2CH$	CN, CN, H, H	715
H, H	$CH_3(CH_2)_3$, $CH_3(CH_2)_3$	CN, CN, H, H	700(二甲苯)
4-n-BuPhNH, 4-nBuPhNH	4n-BuPh, 4-n-BuPh	CN, CN, H, H	835(二甲苯)
4-n-BuPhNH, 4-n-BuPhNH	4-n-BuPh, 4-n-BuPh	CN, CN, CN, CN	900(二甲苯)
OH, OH	4-CH_3Ph, 4-CH_3Ph	CN, CN, H, H	740
OH, OH	$CH_3(CH_2)_3$, $CH_3(CH_2)_3$	CN, CN, H, H	800
OH, OH	$CH_3(CH_2)_{11}$, $CH_3(CH_2)_{11}$	CN, CN, H, H	805

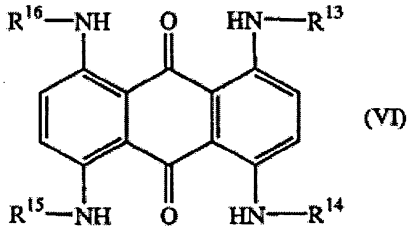
4-n-BuPh=4-正丁基苯基;4-CH_3Ph=4-甲基苯基

該等數值是在氯仿中量測得之，除了列出的不同溶劑之外；在甲苯或其他碳氫化合物中測得之值預期較在氯仿中測得之值低約15 nm至18 nm。

加至石油碳氫化合物之每種經取代蒽醌染料的量較佳為至少0.001 ppm，更佳為至少0.005 ppm更佳，更佳為至少0.01 ppm，更佳為至少0.03 ppm，且最佳為至少0.05 ppm。每種染料的量較佳少於10 ppm，更佳少於2 ppm，更佳少於1 ppm且最佳少於0.5 ppm。較佳地，標記係不可見的，即不能藉由簡單的視覺觀察經標記之碳氫化合物來偵測到染料。式(I)之經取代蒽醌在碳氫化合物溶劑中較佳具有至少700 nm之最大吸收值，更佳至少710 nm，更佳至少720 nm，

更佳至少740 nm，且最佳至少770 nm。式(I)之經取代蒽醌在碳氫化合物溶劑中之最大吸收值不超過970 nm，更佳不超過930 nm。

在本發明之一實施例中，至少一種其它染料，其不具有式(I)且具有690 nm至1000 nm之最大吸收值，但在不同於式(I)之經取代蒽醌之波長處將其加入石油碳氫化合物。當在相同溶劑中量測時，用於本發明之任何兩種染料的最大吸收值相差至少30 nm，更佳相差至少50 nm。用於本實施例之該(等)其它染料在碳氫化合物溶劑中之最大吸收值為至少700 nm，更佳為至少710 nm，更佳為至少720 nm，更佳為至少740 nm，且最佳為至少770 nm。該(等)其它染料在碳氫化合物溶劑中之最大吸收值較佳不超過900 nm，更佳不超過850 nm，且最佳不超過800 nm。在本發明之實施例中，該(等)其它染料較佳為具有式(VI)之至少一種1,4,5,8-經四取代蒽醌染料：

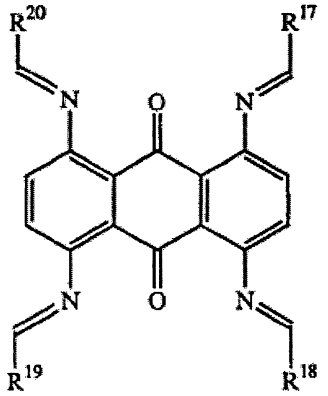


(VI)

其中R^{13}、R^{14}、R^{15}及R^{16}獨立地為烴基、芳基、芳烴基、雜烴基或雜環基。在本發明之一實施例中，R^{13}、R^{14}、R^{15}及R^{16}中至少三個為芳基或芳香雜環基；所有R^{13}、R^{14}、R^{15}及R^{16}較佳均為芳基。R^{13}、R^{14}、R^{15}及R^{16}較佳代表相同取代基。在本發明之一較佳實施例中，R^{13}、R^{14}、R^{15}及R^{16}係經至少

一個C_2-C_{20}烴基取代之芳基或經至少一個C_2-C_{20}烴基取代之芳香雜環基，較佳係經至少一個C_4-C_{20}烴基取代的芳基或經至少一個C_4-C_{20}烴基取代的芳香雜環基；R^{13}、R^{14}、R^{15}及R^{16}較佳係經至少一個C_2-C_{20}烴基取代之苯基，更佳係經至少一個C_4-C_{20}烴基取代的苯基。本發明之一實施例中，R^{13}、R^{14}、R^{15}及R^{16}為C_5-C_8環烴基，較佳為環己基。在另一實施例中，R^{13}、R^{14}、R^{15}及R^{16}為未經取代之飽和無環烴基，較佳為C_2-C_{20}未經取代之飽和無環烴基。加入石油碳氫化合物中之每種1,4,5,8-經四取代蒽醌染料的量較佳為至少0.01 ppm，更佳為至少0.02 ppm，且最佳為至少0.03 ppm。每種染料之量較佳少於10 ppm，更佳少於2 ppm，且最佳少於1 ppm。在沒有式(I)之經取代蒽醌染料時，式(VI)之1,4,5,8-經四取代之蒽醌染料亦可用作石油碳氫化合物之標記物。

適合與式(I)之染料一起使用之另一種染料係具有式(VII)之蒽醌亞胺：

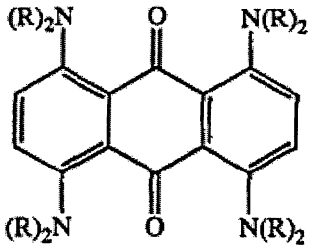


(VII)

其中R^{17}、R^{18}、R^{19}及R^{20}獨立地為芳基或芳香雜環基。R^{17}、R^{18}、R^{19}及R^{20}較佳為相同芳基或芳香雜環基。R^{17}、R^{18}、

R^{19}及R^{20}較佳為芳基；R^{17}、R^{18}、R^{19}及R^{20}更佳為苯基或經取代苯基；且最佳為苯基或經羥基、烴基、烴醯基、芳醯基、芳氧基、芳烴氧基及烴氧基中之一或多個取代的苯基。在一較佳實施例中，R^{17}、R^{18}、R^{19}及R^{20}為經至少一個烴基取代之苯基，較佳為經C_2-C_{20}烴基取代之苯基，更佳為經飽和未經取代之C_4-C_{20}烴基取代之苯基。式(VII)之化合物係由1,4,5,8-四胺基蒽醌與芳基醛類或芳香雜環基醛類縮合來製備。

另外一種與式(I)之染料一起使用的染料係式(VIII)之染料：

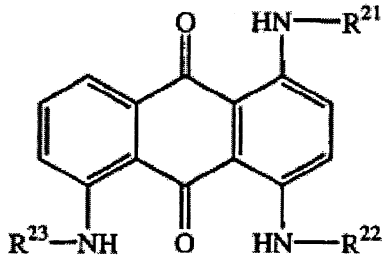


(VIII)

其中R代表烴基，其可相同或不同。在一實施例中，R係C_1-C_{12}烴基，較佳係C_1-C_4烴基。在一實施例中，R係飽和C_1-C_{12}烴基，較佳係未經取代烴基。在一實施例中，R係C_1-C_4飽和未經取代之無環烴基。所有R較佳為相同烴基。所有R最佳均為甲基。加入石油碳氫化合物中之每種式(VIII)之染料的量為至少0.01 ppm，更佳為至少0.02 ppm，且最佳為至少0.03 ppm。每種染料的量較佳為少於10 ppm，更佳為少於2 ppm，且最佳為少於1 ppm。

在本發明之一實施例中，將在碳氫化合物溶劑中之最大吸收值範圍為630 nm至720 nm(較佳630 nm至700 nm，且最

佳650 nm至700 nm)的至少一種染料與式(I)之染料一起加入石油碳氫化合物中。該(等)染料為式(IX)之1,4,5-三取代之蒽醌染料：



(IX)

其中R^{21}、R^{22}及R^{23}獨立地為烴基、芳基、芳烴基、雜烴基或雜環基。較佳地，R^{21}、R^{22}及R^{23}中至少兩個為芳基或芳香雜環基。更佳地，所有三個R^{21}、R^{22}及R^{23}都為芳基或芳香雜環基。最佳地，所有三個R^{21}、R^{22}及R^{23}都為芳基。R^{21}、R^{22}及R^{23}較佳代表相同取代基。在本發明之一實施例中，R^{21}、R^{22}及R^{23}係經至少一個C_2-C_{20}烴基取代之芳基或經至少一個C_2-C_{20}烴基取代的芳香雜環基；經至少一個C_4-C_{20}烴基取代之芳基或經至少一個C_4-C_{20}烴基取代的芳香雜環基；R^{21}、R^{22}及R^{23}較佳係經至少一個C_2-C_{20}烴基取代之苯基，更佳係經至少一個C_4-C_{20}烴基取代的苯基。1,4,5-經三取代蒽醌可由市售1,4,5-三氯蒽醌來製備，其製備在先前技術中有所報導(參見美國專利第4,006,171號及第4,162,946號)。

在本發明之一實施例中，將式(I)之經取代蒽醌染料、具有式(VI)之1,4,5,8-經四取代蒽醌染料及式(IX)之1,4,5-經三取代蒽醌染料加入石油碳氫化合物中以構成一編碼系統，該系統能根據這三種類型之染料的相對量來識別碳氫

化合物，但是對於任一對染料在相同溶劑中量測所得之最大吸收值均相差30 nm。在本實施例中，式(IX)之1,4,5-經三取代蒽醌染料在碳氫化合物溶劑中之最大吸收值為650 nm至700 nm，具有式(V)之1,4,5,8-經四取代蒽醌染料在碳氫化合物溶劑中之最大吸收值為720 nm至770 nm，且式(I)之經取代蒽醌染料在碳氫化合物溶劑中之最大吸收值為780 nm至900 nm。

較佳地，染料係藉由將已標記之碳氫化合物曝露於電磁輻射中且偵測光或螢光發射的吸收來偵測，該電磁輻射具有含有該等染料之最大吸收值之部分光譜的波長。最好偵測設備能夠計算出在已標記之碳氫化合物中之染料濃度及濃度比。當用於本發明之染料含量為至少0.01 ppm時，此項技術中已知的典型分光計能偵測到該等染料。最好使用美國專利第5,225,679中所述之偵測器，尤其為獲自Rohm及Haas公司，Philadelphia, PA之SpecTrace™分析儀。該等分析儀使用根據染料吸收譜而選擇之過濾器，並且藉由多重線性回歸法使用信號之化學計量分析以降低訊雜比。

當該偵測法不涉及對已標記之碳氫化合物進行任何化學處理時，測試後該樣品可以回至其原處，消除了操縱及處理危險化學品的需要。例如當僅藉由量測已標記之碳氫化合物樣品之光吸收值來偵測該等染料時，此為如上之狀況。

在本發明之一實施例中，在溶劑中調配染料以有助於其加入液體碳氫化合物中。用於經取代蒽醌染料之較佳溶劑係N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基丙烯脲(propylene urea)、

硝基苯、甲苯、N, N-二甲基甲醯胺及2-第二丁基苯酚。存在於溶劑中之染料濃度較佳為0.1%至10%。

在本發明之一實施例中，將最大吸收值為690 nm至1000 nm的至少一種式(I)之經取代蒽醌染料及視情況之最大吸收值為690 nm至1000 nm的另一種染料加入石油碳氫化合物，以及加入至少一種可見染料；即最大吸收值在500 nm至700 nm範圍內之染料，較佳在550 nm至700 nm範圍內，且最佳在550 nm至650 nm範圍內。較佳地，每種加入之可見染料的量為至少0.1 ppm，較佳為至少0.2 ppm，且最佳為至少0.5 ppm。較佳地，每種可見染料的量不超過10 ppm，更佳不超過5 ppm，更佳不超過3 ppm，且最佳不超過2 ppm。在一較佳實施例中，可見染料係選自蒽醌染料及偶氮染料類。具有此區域內之最大吸收值的適當蒽醌染料包括(例如)在1及4位具有烴胺基、芳胺基或芳香雜環胺基取代基的1,4-經雙取代蒽醌。具有此領域內之最大吸收值的適當偶氮染料包括(例如)彼等具有Ar-N=N-Ar-N=N-Ar結構之雙偶氮染料，其中Ar係芳基且每一個Ar可不同。將具有此區域內最大吸收值之適當商用蒽醌染料及雙偶氮染料的特定實例在染料索引(Colour Index)中列出，包括C.I.溶劑藍(Solvent Blue)98、C.I.溶劑藍79、C.I.溶劑藍99及C.I.溶劑藍100。

結合最大吸收值在690 nm至1000 nm之區域內的至少一種式(I)之經取代蒽醌染料使得可藉由分光光度計裝置在一個相對不受干擾光譜區域內來識別液體碳氫化合物。考慮

到成本有效之標記過程，可在此區域內偵測到該等低含量之染料，且多染料之可用性使得可經由染料之量及比率來編碼信息。由於該等原因，在此範圍內吸收且適宜作為燃料標記物的額外化合物係極其有用的。

最大吸收值在690 nm至1000 nm之區域內的式(I)之經取代蒽醌染料與500 nm至700 nm區域內可偵測出的標記物之組合亦係有用的。結合高含量之至少一種可見染料(最大吸收值在500 nm至700 nm，較佳在550 nm至650 nm之區域內)有助於此區域內之定量分光光度測定。染料含量之精確測定使得染料之量與比例可以充當識別碳氫化合物之部分編碼。由於在550 nm至650 nm之間吸收的染料價格並不昂貴，所以使用高含量也不會極大增加整個標記過程之成本。因而，兩種類型染料之組合可以增加靈活性且使標記過程之成本最小化。

實例

實例1：合成1,4-二-(正丁基胺基)-2,3-二氰基蒽醌

使25.7份溶劑藍35(1,4-二-(正丁基胺基)-蒽醌)、14.8份NaCN、10份NH_4HCO_3及100份二甲亞碸(DMSO)之混合物在90-95℃下反應6小時以產生1,4-二-(正丁基胺基)-2,3-二氰基蒽醌。該物質在二甲苯中具有波長700 nm處之最大吸收帶(λ_{max})，對於10 mg/L溶液之消光值為0.23 AU。

實例2：合成1,4,5,8-四-(4'-正丁基苯基胺基)-2,3-二氰基蒽醌及1,4,5,8-四-(4'-正丁基苯基胺基)-2,3,6,7-四氰基蒽醌

使8.0份1,4,5,8-四-(4'-正丁基苯基胺基)-蒽醌、2.53份

NaCN、1.65份NH_4HCO_3及39份DMSO之混合物在90-95℃下反應6小時以產生1,4,5,8-四-(4'-正丁基苯基胺基)-2,3二氰基蒽醌。該二氰基產物之結構係藉由質子及碳-13 NMR加以證實。該物質在二甲苯中具有波長835 nm處之最大吸收帶(λ_{max})，對於10 mg/L溶液之消光值為0.342 AU。較長的反應時間亦會產生1,4,5,8-四-(4'-正基丁苯基胺基)-2,3,6,7-四氰基蒽醌。該四-氰基產物之結構亦藉由質子及碳-13 NMR加以證實。該物質在二甲苯中具有波長900 nm處之最大吸收帶(λ_{max})，對於10 mg/L溶液之消光值為0.19 AU。

實例3：合成1,4,5-三(4-正丁基苯基胺基)蒽醌

使10份1,4,5-三氯蒽醌及95份4-正丁基苯胺之混合物在190℃下反應12小時。接著將反應混合物冷卻至70℃併用等量之乙醇稀釋。靜置且進一步冷卻至環境溫度，形成一些沈澱。沈澱物經過濾、清洗且自二甲苯與2-丙醇之混合物再結晶以產生6份深藍色晶體物質(純度>95%)，經質譜測定法證實其結構為所要之產物1,4,5-三(4-正丁基苯基胺基)-蒽醌。該物質在甲苯中具有波長675 nm之最大吸收帶(λ_{max})。

實例4：合成1,4,5,8-四(苯基胺基)蒽醌。

將10.87 g之1,4,5,8-四氯蒽醌、50 g苯胺、13.4 g醋酸鉀、1.24 g硫酸銅及3.41 g苯甲醇之混合物於氮氣中加熱至130℃並在此溫度下維持6.5小時，隨後在170℃下保持另外6小時。將反應混合物冷卻至環境溫度且將沈澱過濾以產生黑色固體。自甲苯再結晶粗製產物得到6 g深綠色結晶物質

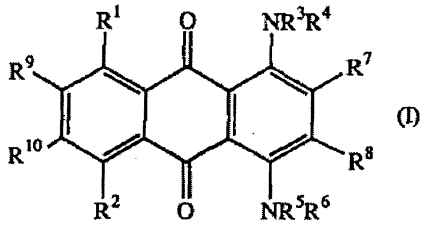
(純度>95%)，經質子NMR證實其結構為所要之產物：1,4,5,8-四(苯基胺基)蒽醌。該物質在甲苯中具有波長750 nm處之最大吸收帶(λ_{max})。莫耳消光係數(ϵ)為約30,500。

實例5：合成1,4,5,8-四(4-正丁基苯基胺基)蒽醌

使10.87 g之1,4,5,8-四氯蒽醌及95 g之4-正丁基苯胺的混合物在190℃下反應12小時。接著將反應混合物冷卻至70℃併用等量乙醇稀釋。靜置且進一步冷卻至環境溫度，就形成一些沈澱。將混合物過濾、清洗且自二甲苯/異丙醇再結晶以產生6.6 g深綠色結晶物質(純度>95%)，經質子NMR證實其結構為所要之產物：1,4,5,8-四(4-正丁基苯基胺基)蒽醌。該物質在甲苯中具有波長762 nm處之最大吸收帶(λ_{max})。莫耳消光係數(ϵ)為約36,900。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種標記液體石油碳氫化合物之方法。該方法包含：向液體石油碳氫化合物中加入至少一種經取代蒽醌染料，該染料具有下式(I)：

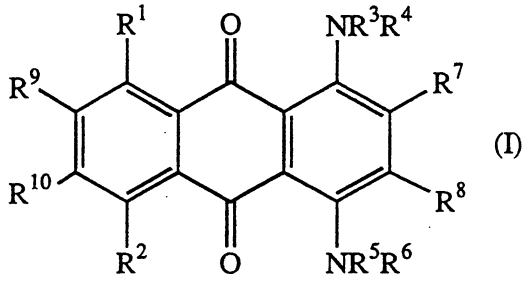


(I)

其中R^1及R^2獨立地為氫、羥基、OR^{11}、胺基或$NR^{11}R^{12}$；R^3及R^5獨立地為烴基、芳基、芳烴基、雜烴基或雜環基；R^4及R^6獨立地為氫或烴基；R^7、R^8、R^9及R^{10}獨立地為氰基、硝基或氫，但是R^7、R^8、R^9及R^{10}中至少兩個係氰基或硝基；R^{11}為烴基、芳基、芳烴基、雜烴基、雜環基或烴醯基；R^{12}為氫或烴基；且其中該(等)經取代蒽醌染料具有690 nm至1000 nm範圍內之最大吸收值。

六、英文發明摘要：

A method for marking a liquid petroleum hydrocarbon. The method comprises adding to the liquid petroleum hydrocarbon at least one substituted anthraquinone dye having formula (I)



(I)

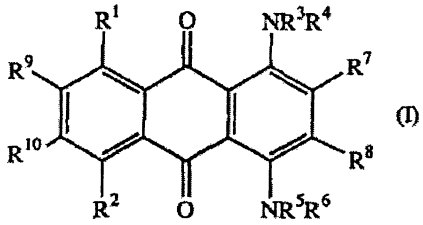
wherein R^1 and R^2 independently are hydrogen, hydroxy, OR^{11}, amino or $NR^{11}R^{12}$; R^3 and R^5 independently are alkyl, aryl, aralkyl, heteroalkyl or heterocyclic; R^4 and R^6 independently are hydrogen or alkyl; R^7, R^8, R^9 and R^{10} independently are cyano, nitro or hydrogen, provided that at least two of R^7, R^8, R^9 and R^{10} are cyano or nitro; R^{11} is alkyl, aryl, aralkyl, heteroalkyl, heterocyclic or alkanoyl; R^{12} is hydrogen or alkyl; and wherein the substituted anthraquinone dye(s) has an absorption maximum in the range from 690 nm to 1000 nm.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

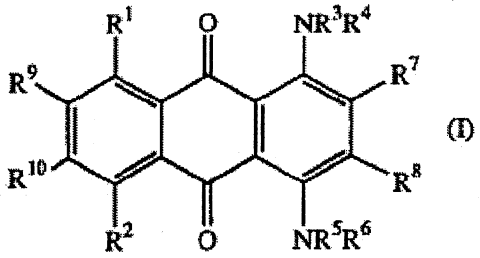
八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)

十、申請專利範圍：

1. 一種標記液體石油碳氫化合物之方法，該方法包含向液體石油碳氫化合物中加入至少一種式(I)之經取代蒽醌染料：



(I)

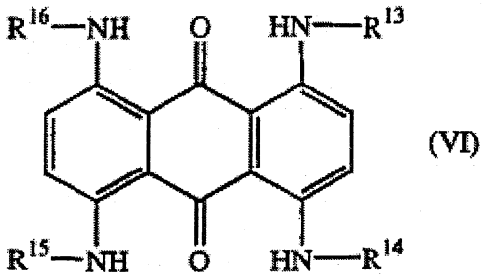
其中 R^1 及 R^2 獨立地為氫、羥基、OR^{11}、胺基或 $NR^{11}R^{12}$；R^3 與 R^5 獨立地為 C_1-C_{20} 烷基、6 至 20 員芳基、芳烷基、雜烷基(heteroalkyl)或 5 至 20 員雜環基；R^4 與 R^6 獨立地為氫或 C_1-C_{20} 烷基；R^7、R^8、R^9 及 R^{10} 獨立地為氰基、硝基或氫，但是 R^7、R^8、R^9 及 R^{10} 中至少兩個係氰基或硝基；R^{11} 係 C_1-C_{20} 烷基、6 至 20 員芳基、芳烷基、雜烷基、5 至 20 員雜環基或烷醯基；R^{12} 係氫或 C_1-C_{20} 烷基；且其中該至少一種經取代蒽醌染料具有 690 nm 至 1000 nm 範圍內之最大吸收值，且其中該至少一種式(I)之經取代蒽醌染料之添加量為 0.001ppm 至 10ppm。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R^7、R^8、R^9 及 R^{10} 獨立地為氰基或氫，且 R^1 及 R^2 代表氫、羥基或 $NR^{11}R^{12}$。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中 R^3 及 R^5 係 C_5-C_8 環烷基、未經取代之飽和無環烷基、經至少一個 C_2-C_{20} 烷基取代之芳基，或經至少一個 C_2-C_{20} 烷基取代之芳香

雜環基；且該至少一種經取代蒽醌染料在碳氫化合物溶劑中具有 710 nm 至 970 nm 範圍內之最大吸收值。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含至少一種 1,4,5,8-四取代之蒽醌染料，其在碳氫化合物溶劑中具有 690 nm 至 800 nm 之最大吸收值且具有式(VI)：

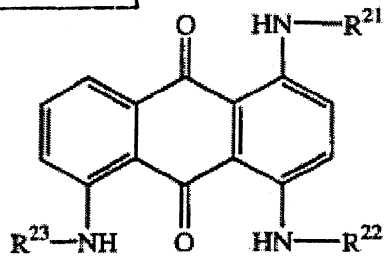


(VI)

其中 R^{13}、R^{14}、R^{15} 及 R^{16} 獨立地為 C_1-C_{20} 烷基、6 至 20 員芳基、芳烷基、雜烷基或 5 至 20 員雜環基；但是式(I)之染料及式(VI)之染料具有相差至少 30 nm 之最大吸收值。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中 R^{13}、R^{14}、R^{15} 及 R^{16} 係經至少一個 C_2-C_{20} 烷基取代之芳基、經至少一個 C_2-C_{20} 烷基取代之芳香雜環基、C_5-C_8 環烷基或未經取代之飽和無環烷基；且 R^7、R^8、R^9 及 R^{10} 獨立地為氰基或氫。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含至少一種 1, 4, 5-三取代之蒽醌染料，其在碳氫化合物溶劑中具有 630 nm 至 700 nm 之最大吸收值且具有式(IX)：



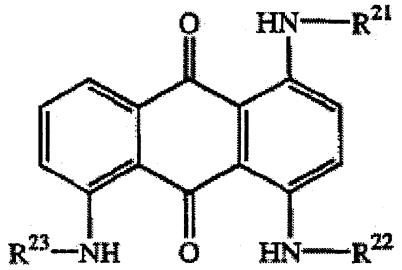
(IX)

其中 R^{21}、R^{22} 及 R^{23} 獨立地為烷基、芳基、芳烷基、雜烷基或雜環基；但是式(I)之染料及式(VIII)之染料具有相差至少 30 nm 之最大吸收值。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中 R^{21}、R^{22} 及 R^{23} 係經至少一個 C_2-C_{20} 烷基取代之芳基或經至少一個 C_2-C_{20} 烷基取代之芳香雜環基；且 R^7、R^8、R^9 及 R^{10} 獨立地為氰基或氫。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含具有 550 nm 至 650 nm 之最大吸收值的至少一種可見染料。

9. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其進一步包含至少一種 1,4,5-三取代之蒽醌染料，其在碳氫化合物溶劑中具有 630 nm 至 700 nm 之最大吸收值且具有式(IX)：



(IX)

其中 R^{21}、R^{22} 及 R^{23} 獨立地為 C_1-C_{20} 烷基、6 至 20 員芳基、芳烷基、雜烷基或 5 至 20 員雜環基；但是式(I)、式(VI)及式(IX)中之任一對染料之最大吸收值相差至少 30 nm。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中 R^{13}、R^{14}、R^{15} 及 R^{16} 係經至少一個 C_2-C_{20} 烷基取代之芳基、經至少一個 C_2-C_{20} 烷基取代之芳香雜環基、C_5-C_8 環烷基或未經取代之飽和無環烷基；且 R^7、R^8、R^9 及 R^{10} 獨立地為氰基或氫。