



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0117327
(43) 공개일자 2022년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/80 (2006.01) G01N 21/81 (2006.01)
G01N 31/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 21/80 (2013.01)
G01N 21/81 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7025412
(22) 출원일자(국제) 2020년12월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년07월21일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2020/001082
(87) 국제공개번호 WO 2021/130536
국제공개일자 2021년07월01일
(30) 우선권주장
62/952,511 2019년12월23일 미국(US)

(71) 출원인
아르끄마 프랑스
프랑스공화국, 에프-92700 끌롱브, 뤼 데스띠엔느
도르브 420
(72) 발명자
슈르다, 엔드리트
미국 19341 펜실베이니아 엑스턴 토마스 존스 웨이
502 아르끄마 인코포레이티드
하젤, 토마스 더블유.
미국 19341 펜실베이니아 엑스턴 토마스 존스 웨이
502 아르끄마 인코포레이티드
(74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 발명의 명칭 물-표시 페이스트 조성물

(57) 요약

수성 액체와 접촉 시에 검출 가능한 칼라 변화를 생성할 수 있는 시각적 표시 페이스트 조성물이 제공된다. 페이스트 조성물은 약 3 내지 약 11의 pH 범위에서 칼라를 변화시킬 수 있는 지시제 염료; 물과 반응 시에 보다 염기성인 물질로 전환될 수 있는 무기 염기; 액체 담체(예를 들어, 폴리알킬렌 글리콜 담체); 선택적으로, 실리카 겔과 같은 겔화제; 및 양성자 공여 화합물, 예컨대, 카복실산 또는 유기설폰산을 포함한다. 측정 프로브에 적용될 때, 페이스트 조성물은 수성 액체와 접촉 시에 블리딩(bleeding) 또는 런-오프(run-off) 없이 명확한 검출 가능한 칼라 변화를 생성함으로써 가솔린과 같은 연료를 함유하는 전달 시스템 및 탱크의 바닥에서 수위를 검출하기에 특히 적합하다. 페이스트 조성물은 긴 저장 수명 및 개선된 내수성을 나타낸다.

(52) CPC특허분류

G01N 31/221 (2013.01)

G01N 31/222 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수성 액체와 접촉 시에 검출 가능한 칼라 변화를 생성하기 위한 페이스트 조성물로서,

- a) 약 3 내지 약 11의 pH 범위에서 칼라를 변화시킬 수 있는 적어도 하나의 지시제 염료;
- b) 물과 반응하여 제1 무기 염기를 상기 제1 무기 염기보다 더욱 염기성인 제2 무기 염기로 전환시킬 수 있는 적어도 하나의 제1 무기 염기;
- c) 적어도 하나의 액체 담체;
- d) 선택적으로, 적어도 하나의 겔화제; 및
- e) 최대 12, 바람직하게는 최대 10, 및 더욱 바람직하게는 최대 8의 pKa를 갖는 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함하는, 페이스트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 페이스트 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 카복실산, 유기설폰산, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 페이스트 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 C6-C24 지방족 카복실산, C6-C18 알킬화 아릴 설폰산, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 페이스트 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 노난산, 도데실벤젠 설폰산, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 페이스트 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 0.01 g/L 내지 75 g/L의 25℃에서의 수용해도를 갖는 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함하는, 페이스트 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 적어도 0의 pKa를 갖는, 페이스트 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 페이스트 조성물이 제조될 때 존재하는 물 및 제2 무기 염기의 총량에 대해 화학량론적 과량으로 존재하는, 페이스트 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 10분 동안 25℃에서 70%의 상대 습도를 갖는 공기에 페이스트 조성물을 노출 시에 칼라 변화에 대해 페이스트 조성물을 안정화시키는 데 효과적인 양의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함하는, 페이스트 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 페이스트 조성물이 25℃에서 물과 접촉된 지 1분 이내에 칼라 변화를 나타내도록 하는 데 효과적인 양의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함하는, 페이스트 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 총 약 0.01 내지 약 5 중량%의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함하는, 페이스트 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 제1 무기 염기 및 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 1:1 내지 100:1의 제1 무기 염기:양성자 공여 화합물의 중량비를 제공하는 데 효과적인 양으로 존재하는, 페이스트 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 지시제 염료가 수용성인 적어도 하나의 지시제 염료를 포함하는, 페이스트 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 지시제 염료가 o-크레졸프탈레인, 페놀프탈레인, p-나프톨벤제인, 에틸 비스(2,4-디니트로페놀)아세테이트, 티몰프탈레인, 나일 블루 A, 크레졸 레드, 브로모페놀 블루, 및 티몰 블루로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 지시제 염료를 포함하는, 페이스트 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 제1 무기 염기가 CaO를 포함하는, 페이스트 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 액체 담체가 적어도 하나의 폴리알킬렌 글리콜을 포함하는, 페이스트 조성물.

청구항 17

하기 성분들을 조합하는 것을 포함하는, 수성 액체와 접촉 시에 검출 가능한 칼라 변화를 생성하기 위한 페이스트 조성물을 제조하는 방법:

- 약 3 내지 약 11의 pH 범위에서 칼라를 변화시킬 수 있는 적어도 하나의 지시제 염료;
- 물과 반응하여 제1 무기 염기를 상기 제1 무기 염기보다 더욱 염기성인 제2 무기 염기로 전환시킬 수 있는 적어도 하나의 무기 염기;
- 적어도 하나의 액체 담체;
- 선택적으로, 적어도 하나의 겔화제; 및
- 최대 12, 바람직하게는 최대 10, 및 더욱 바람직하게는 최대 8의 pKa를 갖는 적어도 하나의 양성자 공여 화합물.

청구항 18

제17항에 있어서,

- 적어도 하나의 폴리알킬렌 글리콜, 적어도 하나의 지시제 염료 및 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 조합하여 제1 혼합물을 수득하는 단계;
- 상기 제1 혼합물을 적어도 하나의 무기 염기와 조합하여 제2 혼합물을 수득하는 단계; 및
- 선택적으로, 상기 제2 혼합물을 적어도 하나의 겔화제와 조합하여 페이스트 조성물을 수득하는 단계를 포함

하는, 방법.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 방법.

청구항 20

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 카복실산, 유기설폰산, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 방법.

청구항 21

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 C6-C24 지방족 카복실산, C6-C18 알킬화 아릴 설폰산, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 방법.

청구항 22

제17항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 노난산, 도데실벤젠 설폰산, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 방법.

청구항 23

제17항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 0.01 g/L 내지 75 g/L의 25℃에서의 수용해도를 갖는 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함하는, 방법.

청구항 24

제17항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 적어도 0의 pKa를 갖는, 방법.

청구항 25

제17항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 페이스트 조성물이 제조될 때 존재하는 물 및 제2 무기 염기의 총량에 대해 화학량론적 과량의 양의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 사용되는, 방법.

청구항 26

제17항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 10분 동안 25℃에서 70%의 상대 습도를 갖는 공기에 페이스트 조성물을 노출 시에 칼라 변화에 대해 페이스트 조성물을 안정화시키는 데 효과적인 양의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 사용되는, 방법.

청구항 27

제17항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 페이스트 조성물이 25℃에서 물과 접촉된 지 1분 이내에 칼라 변화를 나타내도록 하는 데 효과적인 양의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 사용되는, 방법.

청구항 28

제17항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 페이스트 조성물이 총 약 0.01 내지 약 2 중량%의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함하는, 방법.

청구항 29

제17항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 지시제 염료가 수용성인 적어도 하나의 지시제 염료를 포함하는, 방법.

청구항 30

제17항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 지시제 염료가 o-크레졸프탈레인, 페놀프탈레인,

p-나프톨벤제인, 에틸 비스(2,4-디니트로페놀) 아세테이트, 티몰프탈레인, 나일 블루 A, 크레졸 레드, 브로모페놀 블루, 및 티몰 블루로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 지시제 염료를 포함하는, 방법.

청구항 31

제17항 내지 제30항 중 어느 한 항의 방법에 의해 수득된 페이스트 조성물.

청구항 32

내부에 내용물이 배치된 용기 내에서 수성 액체를 검출하는 방법으로서, 상기 방법은

제1항 내지 제16항 또는 제31항 중 어느 한 항에 따른 페이스트 조성물의 층이 상부에 배치된 측정 프로브를 상기 용기의 내용물과 접촉시키는 단계, 상기 용기로부터 상기 측정 프로브를 인출하는 단계, 및 상기 페이스트 조성물과 수성 액체의 상호작용으로 인한 칼라 변화에 대해 상기 페이스트 조성물의 층을 시각적으로 검사하는 단계를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 안정화된 시각적 표시 페이스트 조성물(stabilized visual indicating paste composition) 및 탄화수소, 예컨대, 가솔린, 오일 또는 다른 연료 및 석유 분획과 혼합될 때 수성 액체의 존재, 및 특히 수준을 검출하기 위한 이의 이용에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 탄화수소 저장 탱크, 전달 비히클, 분배 시스템 등에서, 일반적으로 별도의 상으로서 소량으로 존재할 수 있는 수성 액체와 접촉 시에 칼라 변화를 겪을 수 있는 안정화된 시각적 표시 페이스트 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 특히 탄화수소로 부분적으로 충전된 탱크에 유지하는 물의 양을 결정하기 위해 가솔린 저장 및 수송 탱크의 바닥에서 수위를 결정하는 데 그리고 물이 산소화된 블렌딩 성분, 예컨대, 에테르 및 알코올을 함유할 때 사용하기에 적합하다.

배경 기술

[0002] 관련 기술의 논의

[0003] 물의 수준 또는 존재를 검출할 수 있는 페이스트 조성물은 종래 기술에 개시되어 있다.

[0004] 예를 들어, 미국 특허 제4,699,885호에는 약 7 내지 11의 pH 범위에서 칼라를 변화시킬 수 있는 수용성 지시제 염료, 및 물을 흡수할 수 있지만 물 또는 탄화수소에 의해 빠르게 침출되지 않는 액체 담체에 분산된 가성 분말의 형태의 불용성의 무기 염기를 포함하는 수성 액체와 접촉 시에 검출 가능한 칼라 변화를 생성하기 위한 시각적 표시 페이스트 조성물이 개시되어 있다. 중국 공개 출원 CN103173206호에는 유사한 페이스트 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 상기 출원에 개시된 물 표시 페이스트는 하나 이상의 공급원으로부터 유래하는 미량의 물의 도입으로 인해 저장 동안 칼라가 변할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 물은 페이스트의 제조 또는 저장 동안 습한 조건이 존재하는 경우 페이스트에 침투할 수 있거나, 물은 사용자에 의한 페이스트의 각 적용 동안 용기를 개방하는 동안 페이스트에 의해 흡수될 수 있다. 또한, 물은 페이스트의 포물레이션에 사용되는 액체 담체와 같은 구성성분과 함께 도입될 수 있다.

[0005] 미국 특허 제4,717,671호에는 미국 특허 제4,699,885호에 개시된 조성물과 유사한 시각적 표시 페이스트 조성물이 기술되어 있으며, 미국 특허 제4,699,885호는 폴리알킬렌 글리콜 담체와 혼화 가능하거나 폴리알킬렌 글리콜 담체에 용해 가능하고 봉산 또는 이의 염을 수득하기 위해 물과 접촉 시에 가수분해될 수 있는, 수분 억제량의 봉소-함유 화합물, 예컨대 보레이트 에스테르의 포함을 통해 더 긴 저장 수명 및 개선된 내수성을 달성한다. 본 발명자들은 이러한 봉소-함유 화합물 대신에 "산, 무수물, 염, 옥사이드, 분자체 흡착제 및 활성 금속 화합물을 포함하는 다른 부가된 유기 화합물을 사용하려는 시도"는 "모두 성공하지 못했다"고 보고하였다.

[0006] 미국 특허 제6,376,250 B1호에는 고분자량 폴리올인 액체 담체, 알칼리 토류 옥사이드로부터 선택된 가성 분말, 겔화제, 계면활성제, 충전제, 지시제 염료 및 중성 염료를 포함하는 시각적 표시 페이스트 조성물에서 물 스케빈저로서 알루미늄 이소프로폭사이드의 도입이 기술되어 있다.

[0007] 전술한 발전에도 불구하고, 이러한 페이스트 조성물이 이의 제조, 이의 저장 및/또는 이러한 것이 저장되는 용

기가 일정 기간에 걸쳐 반복적으로 개봉됨으로써 주위 대기에 대한 이의 반복된 노출의 결과로서 접촉될 수 있는 소량의 수분의 해로운 효과에 대해 물-표시 페이스트 조성물을 효과적으로 안정화시키는 대안적인 방식에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

- [0008] 본 발명의 구현에는 연장된 저장 수명 및 개선된 내수성을 나타냄과 동시에 수성 액체 및 탄화수소에서의 낮은 용해도, 및 적용되는 기재에 대한 우수한 접착성을 특징으로 하는 안정화된 시각적 표시 페이스트를 제공한다. 본 발명의 다른 양태는 이러한 안정화된 시각적 표시 페이스트를 제조하는 방법을 포함한다.
- [0009] 본 발명의 다른 구현예에서, 탄화수소를 함유하는 탱크 및 전달 시스템의 바닥에서 수성 액체(예를 들어, 알코올 및 에테르와 같은 산소화된 블렌딩 성분과 조합한 물 또는 물을 함유하는 액체)의 수준을 확인하는 데 유용한 안정화된 시각적 표시 조성물이 위에 코팅되어 있는 측정 프로브가 제공된다. 용기 내의 이러한 수성 액체의 수준을 측정하기 위해 이러한 프로브를 이용하는 방법이 또한 제공된다.
- [0010] 이제, (i) 약 3 내지 약 11의 pH 범위에서 칼라를 변화시킬 수 있는 지시제 염료, (ii) 무기 염기(이는 통상적으로 하나 이상의 폴리알킬렌 글리콜을 기반으로 한 액체 담체 중에 분산됨) 및 (iii) 선택적으로, 겔화제를 포함하는 페이스트 조성물이 이러한 양성자 공여 화합물이 존재하지 않는 페이스트와 비교하여, 이러한 페이스트 조성물이 비교적 소량의 12 이하의 pKa를 갖는 하나 이상의 양성자 공여 화합물을 함유할 때, 저장 수명 및 내수성의 상당한 개선을 나타낸다는 것이 발견된다. 이러한 발견은 특히 물의 해로운 영향에 대해 유사한 페이스트 조성물을 안정화시키기 위해 아디프산 및 스테아르산과 같은 산을 사용하려는 시도가 성공적이지 않았다는 미국 특허 제4,578,357호의 교시를 고려하면 놀라운 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 본 발명에 따르면, 12 이하의 pKa를 갖는 임의의 양성자 공여 화합물 또는 이러한 양성자 공여 화합물들의 조합은 본 발명의 페이스트 조성물에서 안정화제로서 사용될 수 있다. 다른 구현예에 따르면, 양성자 공여 화합물의 pKa는 11 이하, 10 이하, 9 이하 또는 8 이하이다. 다른 구현예에서, 양성자 공여 화합물의 pKa는 -3 이상, -2 이상, -1 이상, 또는 0 이상인 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 양성자 공여 화합물의 pKa는 -3 내지 12, -2 내지 10 또는 0 내지 8의 범위일 수 있다. 양성자 공여 화합물이 하나 초과인 양성자를 공여할 수 있는 경우(예를 들어, 디카복실산, 예컨대, 시트르산의 경우), 본원에서 사용되는 pKa는 가장 낮은 pKa 값, 즉, pKa₁을 지칭한다. 화합물의 pKa는 당 분야에 공지된 기준 방법에 의해 결정될 수 있으며, 공지된 화합물의 pKa를 열거하는 많은 상이한 소스가 용이하게 입수 가능하다.
- [0012] 본 발명의 특징의 다른 구현예에서, 양성자 공여 화합물 또는 이러한 화합물들의 조합은 페이스트 조성물의 액체 담체(예를 들어, 폴리알킬렌 글리콜) 성분과 완전히 혼화 가능하거나 이러한 성분 중에 용해 가능한 것이 유리할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 특정 양태에 따르면, 양성자 공여 화합물은 적어도 부분적으로 수용성이다. 그러나, 바람직하게는, 양성자 공여 화합물의 수용해도는 제한된다(즉, 양성자 공여 화합물은 모든 비율로 물에 자유롭게 용해되지 않음). 예를 들어, 양성자 공여 화합물은 적어도 0.01 g/L 또는 적어도 0.05 g/L의 25°C에서의 수용해도를 가질 수 있다. 다른 예에서, 양성자 공여 화합물은 75 g/L 이하 또는 60 g/L 이하의 25°C에서의 수용해도를 가질 수 있다.
- [0014] 양성자 공여 화합물은 바람직하게는 유기 화합물, 예컨대, 유기산이다. 본 발명의 목적에 적합한 산은 카복실산(하나 이상의 -CO₂H 기를 함유하는 유기 화합물) 및 유기설폰산(하나 이상의 -SO₃H 기를 함유하는 유기 화합물)을 포함하나, 이로 제한되지 않는다. 유기산은 지방족 유기산(산 작용기가 지방족 탄소 원자 상에서 치환됨을 의미함) 또는 방향족 유기산(산 작용기가 방향족 탄소 원자 상에서 치환됨을 의미함)일 수 있다. 하나 이상의 지방족 모이어티 및 하나 이상의 방향족 모이어티를 함유하는 유기산을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0015] 본 발명에 유용한 적합한 양성자 공여 화합물의 예는 C6-C24 지방족 모노카복실산을 포함하는 C4-C24 지방족 카복실산(이는 포화되거나 불포화될 수 있고, 직쇄 또는 분지형일 수 있거나 하나 이상의 지방족 고리 구조를 함유할 수 있음) 및 C4-C8 지방족 디카복실산(이는 포화되거나 불포화될 수 있고 직쇄 또는 분지형일 수 있음), 및 C6-C18 알킬화된 아릴 설폰산(즉, C6-C18 알킬 기 및 설폰산 기가 방향족 고리, 예컨대, 벤젠 고리에 부착된 화합물), 예컨대, 노난산, 도데실벤젠설폰산, 아디프산, 숙신산 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지

않는다.

- [0016] 양성자 공여 화합물 또는 양성자 공여 화합물들의 조합은 수분에 대한 원하는 수준의 안정화 또는 억제체를 제공하기에 충분한 양으로 페이스트 조성물에 사용된다. 동시에, 이러한 양은 요망되는 기간 내에(통상적으로, 25℃에서 이러한 수성 액체와 접촉 시에 1분 미만 내) 수성 액체를 검출할 이의 의도된 목적을 위해 사용될 때 칼라를 변화시키는 페이스트 조성물의 능력을 방해하는 데 너무 크지 않아야 한다.
- [0017] . 따라서, 특정 구현예에 따르면, 페이스트 조성물은 적어도 10분 동안 25℃에서 70%의 상대 습도를 갖는 공기에 페이스트 조성물을 노출 시에 칼라 변화에 대해 페이스트 조성물을 안정화시키는 데 효과적인 양의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함한다. 또 다른 구현예에서, 페이스트 조성물은 페이스트 조성물이 25℃에서 순수한 물과 접촉된 지 1분 이내에 또는 30초 이내에 칼라 변화를 나타내도록 하는 데 효과적인 양의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함한다. 상기 언급된 기준 둘 모두는 본 발명의 특정 구현예에서 충족될 수 있다(즉, 페이스트 조성물은 적어도 10분 동안 25℃에서 70%의 상대 습도를 갖는 공기에 페이스트 조성물을 노출 시에 칼라 변화에 대해 페이스트 조성물을 안정화시키고 페이스트 조성물이 25℃에서 순수한 물과 접촉된 지 1분 이내에 또는 30초 이내에 칼라 변화를 나타내게 하는 데 효과적인 양의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함할 수 있음). 일반적으로, 양성자 공여 화합물(들)은 본 발명의 페이스트 조성물에 페이스트 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 5% 범위의 농도로 존재할 수 있다. 양성자 공여 화합물(들)의 양은 적절한 경우에, 다른 요인들 중에서, 선택된 특정 양성자 공여 화합물(들), 양성자 공여 화합물(들)의 pKa 값(들), 및 무기 염기의 타입 및 양에 기초하여 조정될 수 있다.
- [0018] 특정 구현예에 따르면, 적어도 하나의 제1 무기 염기 및 적어도 하나의 양성자 공여 화합물은 1:1 내지 100:1의 제1 무기 염기:양성자 공여 화합물의 중량비를 제공하기에 효과적인 양으로 존재한다. 다른 구현예에 따르면, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물은 페이스트 조성물이 제조될 때 존재하는 물 및 제2 무기 염기의 총량에 대해 화학량론적 과량으로 페이스트 조성물에 존재한다.
- [0019] 본 발명의 안정화된 시각적 표시 페이스트 조성물은 25℃에서 물 또는 수성 액체, 즉, 물을 함유한 액체, 예컨대, 물-함유 산소화된 탄화수소와 접촉 시에, 사용되는 지시제 염료에 따라, 일반적으로 약 60초 이하 또는 약 30초 이하 내에, 및 대개 약 5 내지 15초 이하 내에 칼라가 변한다. 산소화된 탄화수소는 예를 들어, 저급 알코올, 예시적으로 메탄올, 에탄올, 3차 부틸 알코올, 2차 부틸 알코올 및 이들의 혼합물; 알킬렌 글리콜과 같은 저급 폴리올, 및 아세톤 및 메틸 3차 부틸 에테르와 같은 저급 케톤 등으로부터 선택될 수 있다. 용어 "수성 액체"는 본 발명의 조성물의 칼라 변화에 영향을 미치지 않는 "오일성 액체", 즉, 연료, 석유 또는 탄화수소 오일 등과 구별되는 바와 같은, 물의 화학적 특성과 유사한 화학적 특성을 갖는 이러한 물질을 지칭하기 위해 본원에서 사용된다. 본원에 언급된 수성 액체는 약 95% 이하의 산소화된 탄화수소를 함유할 수 있고, 통상적으로 탄화수소로부터 물 층으로 침출되는 가솔린과 같은 탄화수소에서 산소화된 블렌딩 성분의 사용으로부터 수득될 수 있다. 특정 구현예에 따르면, 수성 액체는 균질한 액체 또는 용액의 형태이며, 여기서 물은 산소화된 블렌딩 성분과 같은 하나 이상의 비-물 성분에 용해되거나 가용화되거나, 하나 이상의 비-물 성분이 물에 용해되거나 가용화된다.
- [0020] 본 발명의 페이스트 조성물에 사용되는 지시제 염료는 바람직하게는 미세 무수 결정질 분말로서 상업적 공급원으로부터 용이하게 입수 가능한 수용성 염료이다. 일반적으로, 염료 입자는 약 200 마이크로미터 이하의 직경을 나타낸다. 이러한 염료는 페이스트 조성물을 물과 접촉 시에, 약 3 내지 약 11의 pH 범위에서 페이스트 조성물의 칼라 변화를 일으킬 수 있는 것을 특징으로 한다. 통상적으로, 초기에 포물레이션된 페이스트 조성물은 제1 pH 값 및 제1 pH 값에서 지시제 염료의 칼라의 결과로서 제1 칼라를 갖는 것을 특징으로 한다. 페이스트 조성물이 수성 액체와 접촉될 때, 수성 액체에 존재하는 물은 페이스트 조성물에 존재하는 제1 무기 염기(예를 들어, 칼슘 옥사이드)와 상호작용하여 제1 무기 염기보다 더욱 염기성인 제2 무기 염기(예를 들어, 칼슘 하이드록사이드)를 형성하는 것으로 여겨진다. 제2 무기 염기의 형성은 pH 값의 증가를 초래하며; 즉, 페이스트 조성물은 제1 pH 값보다 높은 제2 pH 값을 나타낸다. 제2 pH 값은 지시제 염료가 칼라를 변화시키도록 제1 pH 값보다 충분히 크다. 예를 들어, 지시제 염료는 제1 pH 값에서 무색이지만, 제2 (더 높은) pH 값에서 청색 또는 보라색일 수 있다.
- [0021] 이러한 지시제 염료는 일반적으로 요망되는 칼라 변화를 제공하기에 충분한 양으로 페이스트 조성물의 성분으로서 사용된다. 일반적으로, 이러한 염료는 페이스트 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.05 내지 약 5, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 3% 범위의 농도로 사용될 수 있다. 본 발명의 조성물에서 구성요소로서 사용될 수 있는 대표적인 지시제 염료는 페놀프탈레인, o-크레졸프탈레인, p-나프톨벤제인, 에틸 비스(2,4-디니트로페놀)아세테이

트, 티몰프탈레인, 나일 블루 A, 크레졸 레드, 브로모페놀 블루 및 티몰 블루를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 사용되는 지시제 염료는 이의 조절 상태 및/또는 이의 독성 특성을 기초로 하여 선택될 수 있다.

[0022] 본 발명의 시각적 지시제 페이스트 조성물의 구성요소로서 사용되는 무기 염기는 액체 담체에서 임의의 상당한 정도로 용해 및 이온화되지 않지만, 물에 용이하게 용해되는(직접적으로, 또는 물과 반응하여 칼슘 하이드록사이드를 형성하는 칼슘 옥사이드의 경우에서와 같이, 물과의 반응의 결과로서) 것이어야 한다. 본 발명의 구현에 따르면, 무기 염기는 페이스트 조성물에 미분된 미립자 형태로, 예를 들어, 분말로서 존재한다. 본 발명의 특정 구현에 따르면, 무기 염기의 미분된 입자는 액체 담체에 분산될 수 있다. 일반적으로, 알칼리 토류 옥사이드, 하이드록사이드, 또는 이들의 혼합물의 무수 고체 형태, 또는 인시튜로 알칼리 토류 옥사이드 또는 하이드록사이드, 예를 들어, 알칼리 토류 하이드록사이드를 생성하는 임의의 화합물은 본 발명의 페이스트 조성물에서 사용하기에 적합하다. 이러한 물질들은 미분된 공업용 등급 결정질 분말의 형태일 수 있고, 상업적 공급원으로부터 용이하게 입수 가능하다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 통상적인 무기 염기는 칼슘 옥사이드, 칼슘 하이드록사이드, 스트론튬 옥사이드, 스트론튬 하이드록사이드, 바륨 옥사이드, 바륨 하이드록사이드, 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 및 칼슘 하이드라이드와 같은 이들 금속의 수소화물을 포함한다. 칼슘 옥사이드(CaO)과 같은 알칼리 토류 하이드라이드가 본 발명에 사용하기에 특히 적합하다.

[0023] 무기 염기의 선택은 부분적으로 페이스트 조성물을 포플레이션하는 데 사용되는 특정 지시제 염료 또는 지시제 염료들의 조합에 의존할 것이다. 예를 들어, 무기 염기는 페이스트 조성물에 또한 존재하는 지시제 염료가 제1 칼라(또는 무색)인 초기에 포플레이션되는 바와 같은 pH를 페이스트 조성물에 부여하도록 선택될 수 있다.

[0024] 일반적으로, 무기 염기는 본 발명의 페이스트 조성물의 특징인 요망되는 수분 민감성(water sensitivity) 특성을 제공하기 위해 페이스트 조성물의 약 1 내지 약 25 중량%, 바람직하게는, 약 5 내지 약 20 중량% 범위의 농도로 사용된다.

[0025] 본 발명의 페이스트 조성물을 위한 비히클로서, 물을 흡수할 수 있지만, 물 또는 이의 의도된 사용 동안 페이스트 조성물이 접촉되는 탄화수소(들)에 의해 용이하게 침출되지 않는 액체 담체가 사용된다. 이러한 맥락에서, 용어 "액체 담체"는 25°C에서 액체인 담체를 지칭한다. 다른 조성물 구성성분에 대해 불활성인 이러한 특성을 나타내는 임의의 유기 화합물 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 액체 담체의 다른 요망되는 특성은 이것이 양호한 페이스트 농도를 위해 충분히 높은 점도를 갖고, 낮은 빙점을 갖고, 수성 액체와 페이스트 조성물의 접촉 시에 상당히 빠르게, 즉, 약 2분 이하 내에 지시제 염료의 칼라 반응을 억제하지 않는다는 것이다. 사용 가능한 특히 적합한 액체 담체는 시각적 표시 페이스트 조성물이 사용되는 물/탄화수소 환경에서 이들의 용해도를 배제하기에 충분히 높은 분자량의 지방족 폴리올, 알킬렌 글리콜 및 폴리알킬렌 글리콜을 포함한다. 일반적으로, 적어도 약 75 g/mol의 수평균 분자량을 갖는 폴리올, 글리콜, 및 이들의 혼합물은 본 발명의 조성물에서 액체 담체로서 유용하다. 본 발명의 조성물에 사용될 수 있는 예시적인 폴리올은 1,4-부탄디올; 1,3-부탄디올; 헥실렌 글리콜; 1,2,6-헥산트리올; 및 1,6-헥산디올을 포함한다. 폴리알킬렌 글리콜은 일반적으로 폴리알킬렌 글리콜의 각각의 알킬렌 사슬 단위에 약 2 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다(예를 들어, 알킬렌 사슬 단위는 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 및/또는 옥시부틸렌 사슬 단위일 수 있다). 사용될 수 있는 예시적인 폴리알킬렌 글리콜은 약 200 내지 약 4000 g/mol의 수평균 분자량(겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정됨)을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌/프로필렌 글리콜(랜덤 또는 블록) 및 폴리부틸렌 글리콜을 포함한다. 당업자에게 명백한 바와 같이, 이러한 폴리올 및 글리콜은 상업적으로 입수 가능한 생물물이고, 단독으로 또는 다른 통상적인 액체 담체와의 혼합물로서 또는 다른 통상적인 액체 담체가 없는 혼합물로서 사용될 수 있고, 혼합물로서 사용될 때 최적의 친수성/소수성 균형을 얻기 위해 사용된다. 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜의 조합물 또는 혼합물이 본 발명의 특정 구현에서 사용된다. 일반적으로, 액체 담체는 페이스트 조성물의 총 중량을 기준으로 적어도 약 40 중량%, 및 일반적으로 약 50 내지 약 90 중량%의 양으로 사용된다. 페이스트 조성물의 총 중량의 약 60 내지 80%의 양으로 사용되는 약 200 내지 1500 g/mol의 수평균 분자량의 폴리알킬렌 글리콜(특히, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜, 이들의 조합을 포함함)은 특히 요망되는 특성을 제공하고, 이에 따라, 본 발명의 조성물에 사용하기에 바람직하다.

[0026] 요망되는 경우, 증점제 및/또는 칼라 안정화제로서 역할을 하고 페이스트 조성물의 다른 구성성분에 대해 불활성인 겔화제 또는 겔화제들의 조합은 선택적으로 본 발명의 페이스트 조성물의 첨가된 구성성분으로서 사용될 수 있다. 이러한 겔화제를 사용하는 목적은 침출을 지연시키고 조성물을 겔화시키는 것이다. 적용시 본 발명의 페이스트 조성물에 의해 제공되는 시각적 검출을 방해하고 명시된 증점 특성 및 칼라 안정화를 제공하는 역할을 하는 것과 다른 칼라를 갖는 임의의 공지된 물질이 사용될 수 있다. 본 발명의 페이스트 조성물의 성분으로서 사용되는 예시적인 적합한 겔화제는 불활성 무기 충전제 또는 희석제, 예를 들어, 탈크, 점토, 규조토, 칼슘 실

리케이트, 실리카, 흙드 콜로이드 실리카, 알루미늄, 피로필라이트, 방해석, 또는 동일한 또는 다른 미분된 고체 물질들의 혼합물을 포함한다. 일반적으로, 사용되는 경우, 겔화제는 페이스트 조성물의 총 중량을 기준으로 최대 약 20 중량%, 또는 그 초과, 바람직하게는 약 2 내지 약 15 중량%의 양으로 사용된다.

- [0027] 본 발명의 조성물은 페이스트 조성물의 제조를 위해 당 분야에서 사용되는 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다. 일반적으로, 조성물의 성분은 통상적으로 주위 온도에서 믹서에 공급되고 균일하고 매끄러운 페이스트로 블렌딩되며, 상승된 온도에서 또는 페이스트를 블렌딩하기 위해 통상적으로 사용되는 다른 조건 하에서 블렌딩이 사용될 수 있는 것으로 이해된다. 조성물의 구성성분들의 도입은 액체 담체로의 그라인딩, 건식-혼합, 또는 블렌딩에 의해 개별적으로 또는 함께 성분들의 도입에 의해 용이하게 달성된다. 따라서, 무기 염기, 지시제 염료, 양성자 공여 화합물 및/또는 겔화제는, 사용되는 경우, 액체 담체에 다른 구성성분의 도입 전, 도입과 동시에, 또는 도입 후에 도입될 수 있다. 대안적으로, 액체 담체에 고체 구성성분을 도입시키기 전에, 양성자 공여 화합물은 액체 담체에 용해될 수 있다.
- [0028] 바람직한 구현예에 따르면, 페이스트 조성물은
- [0029] a) 약 3 내지 약 11의 pH 범위에서 칼라를 변화시킬 수 있는 적어도 하나의 지시제 염료;
- [0030] b) 물과 반응하여 제1 무기 염기를 제1 무기 염기보다 더욱 염기성인 제2 무기 염기로 전환시킬 수 있는 적어도 하나의 무기 염기;
- [0031] c) 적어도 하나의 액체 담체;
- [0032] d) 선택적으로, 적어도 하나의 겔화제; 및
- [0033] e) 최대 12, 바람직하게는 최대 10, 및 더욱 바람직하게는 최대 8의 pKa를 갖는 적어도 하나의 양성자 공여 화합물
- [0034] 을 조합하는 것을 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0035] 특히, 이러한 방법은
- [0036] a) 적어도 하나의 액체 담체, 적어도 하나의 지시제 염료 및 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 조합하여 제1 혼합물을 수득하는 단계;
- [0037] b) 제1 혼합물을 적어도 하나의 무기 염기와 조합하여 제2 혼합물을 수득하는 단계; 및
- [0038] c) 선택적으로 (그러나 바람직하게는), 제2 혼합물을 적어도 하나의 겔화제와 조합하여 페이스트 조성물을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0039] 물은 유리하게는 페이스트 조성물의 제조 동안 배제된다. 예를 들어, 페이스트 조성물의 성분은 무수이거나 본질적으로 물이 존재하지 않을 수 있다. 본 발명의 특정 구현예에 따르면, 페이스트 조성물의 특정 성분들은 조합되고 건조되어 페이스트 조성물의 추가 성분을 첨가하기 전에 물을 제거하거나 물 함량을 감소시킬 수 있다. 예를 들어, 상이한 폴리알킬렌 글리콜과 같은 다수의 액체 담체가 페이스트 조성물을 포몰레이션하는 데 사용되는 경우, 이러한 액체 담체는 조합되고, 가열되면서 진공 스트리핑으로 처리되어 물 함량을 감소시킬 수 있으며, 이후에, 나머지 성분들(만족스러운 낮은 수분 함량을 가짐)이 첨가된다. 페이스트 조성물의 성분들을 조합하는 것은 대기 중 물이 페이스트 조성물로 흡수되는 것을 방지하기 위해 건조 대기(예를 들어, 건조 질소) 하에 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 페이스트 조성물이 포몰레이션되면, 이는 페이스트 조성물의 분배를 가능하게 하기 위해 용이하게 개방될 수 있는 적합한 밀봉 가능한 용기로 옮겨진 다음, 수분 노출로부터 과거의 조성물을 보호하기 위해 재밀봉될 수 있다. 적합한 밀봉 가능한 용기는, 예를 들어, 플라스틱 또는 금속과 같은 적합한 물질로 구성된 캡핑된 튜브, 병, 통 및 드럼을 포함한다.
- [0040] 본 발명의 페이스트 조성물은 점착제, 물 스캐빈저 등과 같은 당업자에게 널리 공지된 애주번트를 추가적으로 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 점착제로서, 케이싱 젤라틴, 셀룰로스 유도체, 예컨대, 카복시메틸 셀룰로스, 설파이트 페액, 수분산성 합성 수지, 미네랄 오일, 또는 등과 점착제와 같은 물질이 사용될 수 있으며, 이들 모두는 당 분야에 널리 공지되어 있다.
- [0041] 본 발명의 페이스트 조성물은 추가적으로, 하나 이상의 계면활성제, 예를 들어, 비이온성 계면활성제(예를 들어, 에톡실화 노닐페놀 계면활성제)를 통상적으로 페이스트 조성물의 총 중량을 기준으로 최대 약 5 중량%(예를 들어, 0.1 중량% 내지 4 중량%)의 양으로 포함할 수 있다.

- [0042] 겔화제 이외의 하나 이상의 충전제는 또한 페이스트 조성물에 존재할 수 있다. 칼슘 카보네이트 및 석고가 적합한 충전제의 예이다.
- [0043] 본 발명은 물, 또는 상기 정의된 바와 같은 "수성 액체"와 혼합될 수 있는 탄화수소에 대한 탱크 또는 다른 저장 또는 전달 설비에서 수위를 측정하기 위해 특히 적합한 용이하게 이용 가능한 안정화된 페이스트 조성물을 제공한다. 본 발명의 페이스트 조성물의 특정 적용은 차량 가솔린 탱크로의 물의 전달을 방지하기 위해 자주 모니터링되어야 하는 가솔린 저장 탱크에서 바닥 수위를 측정하는 데 있어서 발견된다. 산소화된 블렌딩 성분들을 함유하는 가솔린, 즉 메탄올, 에탄올, 3차 부틸 알코올, 메틸 t-부틸 에테르, 또는 이들의 혼합물과 같은 알코올 또는 에테르를 함유하는 가솔린을 위한 저장 또는 전달 설비의 물 바닥은 최대 약 90 부피%의 알코올을 함유할 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 페이스트 조성물은 용기에 존재할 수 있는 수성 액체의 수준을 측정하기 위해 하기와 같이 사용될 수 있다. 통상적으로, 가솔린과 같은 탄화수소 연료가 과량의 물로 오염된 경우, 탄화수소 연료를 저장 또는 보유하는 데 사용되는 탱크와 같은 용기의 내용물의 상 분리가 관찰되며, 여기서 수성 액체 상이 용기의 바닥에서 형성되며, 탄화수소 상(수성 액체 상보다 밀도가 더 낮음)은 수성 액체 상의 상부에 별도의 상으로서 형성된다. 본 발명에 따른 페이스트 조성물의 양은 측정 프로브의 적어도 하나의 단부 상에 층(바람직하게는, 얇고 균일한 층)으로서 배치될 수 있다. 측정 프로브는 신장될 수 있고, 용기의 상부에 있는 개구를 통해 끼워지는 동안 용기의 바닥에 도달하도록 구성된 치수를 가질 수 있다. 측정 프로브는 용기의 내용물에 내성인 목재, 금속 또는 엔지니어링 열가소성 물질과 같은 임의의 적합한 물질로 구성될 수 있다. 이어서, 페이스트 조성물의 층이 그 위에 위치하는 측정 프로브의 말단은 용기의 바닥에 도달할 때까지 용기 개구 및 용기의 내용물을 통해 아래로 연장될 수 있다. 측정 프로브는 페이스트 조성물이 수성 액체와 접촉하는 경우 페이스트 조성물의 칼라 변화를 달성하기에 효과적인 시간 동안(통상적으로, 최대 1 또는 2분의 기간) 용기 내용물과 접촉 상태를 유지하고, 이후에, 용기에서 인출되고, 임의의 칼라 변화에 대해 시각적으로 검사하였다. 페이스트 조성물은 수성 액체의 형태로 물과 접촉한 경우에만 칼라가 가시적으로 변할 것이기 때문에, 용기에서 형성된 임의의 수성 상의 존재 및 깊이는 용이하게 확인될 수 있다. 그 후, 이러한 수성 상이 검출되는 경우, 예를 들어, 수성 상을 사이펀으로 빼내거나 용기를 배수 및 세정하는 것과 같은 교정 조치가 취해질 수 있다.
- [0045] 본 발명의 예시적이고 비제한적인 양태는 하기와 같이 요약될 수 있다:
- [0046] 양태 1: 수성 액체와 접촉 시에 검출 가능한 칼라 변화를 생성하기 위한 페이스트 조성물로서,
- [0047] a) 약 3 내지 약 11의 pH 범위에서 칼라를 변화시킬 수 있는 적어도 하나의 지시제 염료;
- [0048] b) 물과 반응하여 제1 무기 염기를 제2 무기 염기보다 더욱 염기성인 제2 무기 염기로 전환시킬 수 있는 적어도 하나의 제1 무기 염기;
- [0049] c) 적어도 하나의 액체 담체;
- [0050] d) 선택적으로, 적어도 하나의 겔화제; 및
- [0051] e) 최대 12, 바람직하게는 최대 10, 및 더욱 바람직하게는 최대 8의 pKa를 갖는 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함하는, 페이스트 조성물.
- [0052] 양태 2: 양태 1에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 페이스트 조성물.
- [0053] 양태 3: 양태 1 또는 2에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 카복실산, 유기설폰산, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 페이스트 조성물.
- [0054] 양태 4: 양태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 C6-C24 지방족 카복실산, C6-C18 알킬화 아릴 설폰산, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 페이스트 조성물.
- [0055] 양태 5: 양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 노난산, 도데실벤젠 설폰산, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 페이스트 조성물.
- [0056] 양태 6: 양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 0.01 g/L 내지 75 g/L의 25°C에서의 수용해도를 갖는 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함하는, 페이스트 조성물.

- [0057] 양태 7: 양태 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 적어도 0의 pKa를 갖는, 페이스트 조성물.
- [0058] 양태 8: 양태 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 페이스트 조성물이 제조될 때 존재하는 물 및 제2 무기 염기의 총량에 대해 화학량론적 과량으로 존재하는, 페이스트 조성물.
- [0059] 양태 9: 양태 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, 적어도 10분 동안 25℃에서 70%의 상대 습도를 갖는 공기에 페이스트 조성물을 노출 시에 칼라 변화에 대해 페이스트 조성물을 안정화시키는 데 효과적인 양의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함하는 페이스트 조성물.
- [0060] 양태 10: 양태 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 페이스트 조성물이 25℃에서 물과 접촉된 지 1분 이내에 칼라 변화를 나타내도록 하는 데 효과적인 양의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함하는, 페이스트 조성물.
- [0061] 양태 11: 양태 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 총 약 0.01 내지 약 5 중량%의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함하는, 페이스트 조성물.
- [0062] 양태 12: 양태 1 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 제1 무기 염기 및 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 1:1 내지 100:1의 제1 무기 염기:양성자 공여 화합물의 중량비를 제공하는 데 효과적인 양으로 존재하는, 페이스트 조성물.
- [0063] 양태 13: 양태 1 내지 12 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 지시제 염료가 수용성인 적어도 하나의 지시제 염료를 포함하는, 페이스트 조성물.
- [0064] 양태 14: 양태 1 내지 13 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 지시제 염료가 o-크레졸프탈레인, 페놀프탈레인, p-나프톨벤제인, 에틸 비스(2,4-디니트로페놀)아세테이트, 티몰프탈레인, 나일 블루 A, 크레졸 레드, 브로모페놀 블루, 및 티몰 블루로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 지시제 염료를 포함하는, 페이스트 조성물.
- [0065] 양태 15: 양태 1 내지 14 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 제1 무기 염기가 CaO를 포함하는, 페이스트 조성물.
- [0066] 양태 16: 양태 1 내지 15 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 액체 담체가 적어도 하나의 폴리알킬렌 글리콜을 포함하는, 페이스트 조성물.
- [0067] 양태 17: 하기 성분들을 조합하는 것을 포함하는, 수성 액체와 접촉 시에 검출 가능한 칼라 변화를 생성하기 위한 페이스트 조성물을 제조하는 방법:
- [0068] a) 약 3 내지 약 11의 pH 범위에서 칼라를 변화시킬 수 있는 적어도 하나의 지시제 염료;
- [0069] b) 물과 반응하여 제1 무기 염기를 제1 무기 염기보다 더욱 염기성인 제2 무기 염기로 전환시킬 수 있는 적어도 하나의 무기 염기;
- [0070] c) 적어도 하나의 액체 담체;
- [0071] d) 선택적으로, 적어도 하나의 겔화제; 및
- [0072] e) 최대 12, 바람직하게는 최대 10, 및 더욱 바람직하게는 최대 8의 pKa를 갖는 적어도 하나의 양성자 공여 화합물.
- [0073] 양태 18: 양태 17에 있어서,
- [0074] a) 적어도 하나의 폴리알킬렌 글리콜, 적어도 하나의 지시제 염료 및 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 조합하여 제1 혼합물을 수득하는 단계;
- [0075] b) 제1 혼합물을 적어도 하나의 무기 염기와 조합하여 제2 혼합물을 수득하는 단계; 및
- [0076] c) 선택적으로, 제2 혼합물을 적어도 하나의 겔화제와 조합하여 페이스트 조성물을 수득하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0077] 양태 19: 양태 17 또는 18에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 방법.
- [0078] 양태 20: 양태 17 내지 19 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 카복실산, 유기설폰산,

및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 방법.

- [0079] 양태 21: 양태 17 내지 20 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 C6-C24 지방족 카복실산, C6-C18 알킬화된 아릴 설폰산, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 방법.
- [0080] 양태 22: 양태 17 내지 21 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 노난산, 도데실벤젠 설폰산, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 유기산을 포함하는, 방법.
- [0081] 양태 23: 양태 17 내지 22 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 0.01 g/L 내지 75 g/L 의 25℃에서의 수용해도를 갖는 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함하는, 방법.
- [0082] 양태 24: 양태 17 내지 23 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 적어도 0의 pKa를 갖는, 방법.
- [0083] 양태 25: 양태 17 내지 24 중 어느 하나에 있어서, 페이스트 조성물이 제조될 때 존재하는 물 및 제2 무기 염기의 총량에 대해 화학양론적 과량인 양의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 사용되는, 방법.
- [0084] 양태 26: 양태 17 내지 25 중 어느 하나에 있어서, 적어도 10분 동안 25℃에서 70%의 상대 습도를 갖는 공기에 페이스트 조성물을 노출 시에 칼라 변화에 대해 페이스트 조성물을 안정화시키는 데 효과적인 양의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 사용되는, 방법.
- [0085] 양태 27: 양태 17 내지 26 중 어느 하나에 있어서, 페이스트 조성물이 25℃에서 물과 접촉된 지 1분 이내에 칼라 변화를 나타내도록 하는 데 효과적인 양의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물이 사용되는, 방법.
- [0086] 양태 28: 양태 17 내지 27 중 어느 하나에 있어서, 페이스트 조성물이 총 약 0.01 내지 약 2 중량%의 적어도 하나의 양성자 공여 화합물을 포함하는, 방법.
- [0087] 양태 29: 양태 17 내지 28 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 지시제 염료가 수용성인 적어도 하나의 지시제 염료를 포함하는, 방법.
- [0088] 양태 30: 양태 17 내지 29 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 지시제 염료가 o-크레졸프탈레인, 페놀프탈레인, p-나프톨벤제인, 에틸 비스(2,4-디니트로페놀)아세테이트, 티몰프탈레인, 나일 블루 A, 크레졸 레드, 브로모페놀 블루, 및 티몰 블루로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 지시제 염료를 포함하는, 방법.
- [0089] 양태 31: 양태 18 내지 30 중 어느 하나의 방법에 의해 수득된 페이스트 조성물.
- [0090] 양태 32: 내부에 내용물이 배치된 용기 내에서 수성 액체를 검출하는 방법으로서, 상기 방법은 양태 1 내지 16 또는 31 중 어느 하나에 따른 페이스트 조성물의 층이 상부에 배치된 측정 프로브를 용기의 내용물과 접촉시키는 단계, 용기로부터 측정 프로브를 인출하는 단계, 및 페이스트 조성물과 수성 액체의 상호작용으로 인한 칼라 변화에 대해 페이스트 조성물의 층을 시각적으로 검사하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0091] 실시예
- [0092] 실시예 1:
- [0093] 교반기, 가열 맨틀 및 온도 조절기가 장착되고 질소 퍼징하고 진공 처리된 둥근 바닥 플라스크에 26.5 g의 폴리프로필렌 글리콜(분자량 = 750 g/mol), 26.5 g의 폴리프로필렌 글리콜(분자량 = 1025 g/mol) 및 31.6 g의 폴리에틸렌 글리콜(분자량 = 400 g/mol)을 첨가하였다. 65℃로 가열하고, 완전 진공을 적용하여 물 함량을 <300 ppm으로 감소시켰다. 진공을 중단하고, 2.0 g의 o-크레졸프탈레인 및 1.0 g의 도데실벤젠 설폰산을 첨가하였다. 고체가 용해될 때까지 65℃에서 교반하였다. 7.0 g의 칼슘 옥사이드를 첨가하고, 분산시켰다. 6.0 g의 Cab-O-Sil® M5 흄드 실리카를 서서히 첨가하고, 교반하여 페이스트를 형성하였다. 페이스트는 회백색이었다. 나무 스틱에 적용하고 1 phr의 물을 함유하는 E10 가솔린에 침지하였을 때, 수성 층과 접촉한 페이스트는 2초 내에 밝은 자주색으로 변하고, 15초 내에 진한 자주색으로 변하였다.
- [0094] 실시예 2:
- [0095] 교반기, 가열 맨틀 및 온도 조절기가 장착되고 질소 퍼징하고 진공 처리된 둥근 바닥 플라스크에 26.5 g의 폴리프로필렌 글리콜(분자량 = 750 g/mol), 26.5 g의 폴리프로필렌 글리콜(분자량 = 1025 g/mol) 및 31.6 g의 폴리에틸렌 글리콜(분자량 = 400 g/mol)을 첨가하였다. 65℃로 가열하고, 완전 진공을 적용하여 물 함량을 <300 ppm

으로 감소시켰다. 진공을 중단하고, 0.425 g의 티몰 블루 및 0.085 g의 노난산을 첨가하였다. 고체가 용해될 때까지 65℃에서 교반하였다. 7.0 g의 칼슘 옥사이드를 첨가하고, 분산시켰다. 8.0 g의 Cab-O-Sil[®] M5 흡드 실리카를 서서히 첨가하고, 교반하여 페이스트를 형성하였다. 페이스트는 오렌지색이었다. 나무 스틱에 적용하고 1 phr 물을 함유하는 E10 가솔린에 침지하였을 때, 수성 층과 접촉한 페이스트는 12초 내에 옅은 청색으로 변하고, 25초 내에 짙은 청색으로 변하였다. 밀봉된 샘플 용기에 저장된 페이스트는 30일 이내에 녹색으로 변했지만, 이러한 조성물의 저장 수명은 조성물이 수분이 보다 엄격하게 배제될 수 있는 조건 하에 더 큰 상업적 규모로 제조될 때 훨씬 더 길 것으로 예상된다.

[0096] 실시예 3:

[0097] 교반기, 가열 맨틀 및 온도 조절기가 장착되고 질소 퍼징하고 진공 처리된 둥근 바닥 플라스크에 26.5 g의 폴리프로필렌 글리콜(분자량 = 750 g/mol), 26.5 g의 폴리프로필렌 글리콜(분자량 = 1025 g/mol) 및 31.6 g의 폴리에틸렌 글리콜(분자량 = 400 g/mol)을 첨가하였다. 65℃로 가열하고, 완전 진공을 적용하여 물 함량을 <300 ppm으로 감소시켰다. 진공을 중단하고, 0.5 gm의 티몰 블루 및 0.44 g의 아디프산을 첨가하였다. 고체가 용해될 때까지 65℃에서 교반하였다. 7.0 g의 칼슘 옥사이드를 첨가하고, 분산시켰다. 6.0 g의 Cab-O-Sil[®] M5 흡드 실리카를 서서히 첨가하고, 교반하여 페이스트를 형성하였다. 페이스트는 오렌지색이었다. 나무 스틱에 적용하고 1 phr 물을 함유하는 E10 가솔린에 침지하였을 때, 수성 층과 접촉한 페이스트는 2초 내에 옅은 청색으로 변하였다.

[0098] 실시예 4:

[0099] 교반기, 가열 맨틀 및 온도 조절기가 장착되고 질소 퍼징하고 진공 처리된 둥근 바닥 플라스크에 26.5 g의 폴리프로필렌 글리콜(분자량 = 750 g/mol), 26.5 g의 폴리프로필렌 글리콜(분자량 = 1025 g/mol) 및 31.6 g의 폴리에틸렌 글리콜(분자량 = 400 g/mol)을 첨가하였다. 65℃로 가열하고, 완전 진공을 적용하여 물 함량을 <300 ppm으로 감소시켰다. 진공을 중단하고, 0.5 gm의 티몰 블루 및 0.36 g의 숙신산을 첨가하였다. 고체가 용해될 때까지 65℃에서 교반하였다. 7.0 g의 칼슘 옥사이드를 첨가하고, 분산시켰다. 6.0 g의 Cab-O-Sil[®] M5 흡드 실리카를 서서히 첨가하고, 교반하여 페이스트를 형성하였다. 페이스트는 오렌지색이었다. 나무 스틱에 적용하고 1 phr 물을 함유하는 E10 가솔린에 침지하였을 때, 수성 층과 접촉한 페이스트는 2초 내에 옅은 청색으로 변하였다.

[0100] 실시예 5:

[0101] 교반기, 가열 맨틀 및 온도 조절기가 장착되고 질소 퍼징하고 진공 처리된 둥근 바닥 플라스크에 26.5 g의 폴리프로필렌 글리콜(분자량 = 750 g/mol), 26.5 g의 폴리프로필렌 글리콜(분자량 = 1025 g/mol) 및 31.6 g의 폴리에틸렌 글리콜(분자량 = 400 g/mol)을 첨가하였다. 65℃로 가열하고, 완전 진공을 적용하여 물 함량을 <300 ppm으로 감소시켰다. 진공을 중단하고, 1.0 gm의 티몰프탈레인 및 1.0 gm의 도데실벤젠 설펜산을 첨가하였다. 고체가 용해될 때까지 65℃에서 교반하였다. 7.0 g의 칼슘 옥사이드를 첨가하고, 분산시켰다. 6.0 g의 Cab-O-Sil[®] M5 흡드 실리카를 서서히 첨가하고, 교반하여 페이스트를 형성하였다. 페이스트는 회백색이었다. 나무 스틱에 적용하고 1 phr 물을 함유하는 E10 가솔린에 침지하였을 때, 수성 층과 접촉한 페이스트는 15초 내에 옅은 청색으로 변하고, 60초 내에 짙은 청색으로 변하였다.

[0102] 실시예 6:

[0103] 교반기, 가열 맨틀 및 온도 조절기가 장착되고 질소 퍼징하고 진공 처리된 둥근 바닥 플라스크에 26.5 g의 폴리프로필렌 글리콜(분자량 = 750 g/mol), 26.5 g의 폴리프로필렌 글리콜(분자량 = 1025) 및 31.6 g의 폴리에틸렌 글리콜(분자량 = 400 g/mol)을 첨가하였다. 65℃로 가열하고, 완전 진공을 적용하여 수분 함량을 <300 ppm으로 감소시켰다. 진공을 중단하고, 0.25 g의 크레졸 레드 및 2.0 gm의 도데실벤젠 설펜산을 첨가하였다. 고체가 용해될 때까지 65℃에서 교반하였다. 7.0 g의 칼슘 옥사이드를 첨가하고, 분산시켰다. 6.0 g의 Cab-O-Sil[®] M5 흡드 실리카를 서서히 첨가하고, 교반하여 페이스트를 형성하였다. 페이스트는 갈색이었다. 나무 스틱에 적용하고 1 phr 물을 함유하는 E10 가솔린에 침지하였을 때, 수성 층과 접촉한 페이스트는 5초 내에 옅은 보라색으로 변하고, 15초 내에 짙은 보라색으로 변하였다.

[0104] 실시예 7:

[0105] 교반기, 가열 맨틀 및 온도 조절기가 장착되고 질소 퍼징하고 진공 처리된 둥근 바닥 플라스크에 26.5 g의 폴리

프로필렌 글리콜(분자량 = 750 g/mol), 26.5 g의 폴리프로필렌 글리콜(분자량 = 1025 g/mol) 및 31.6 g의 폴리에틸렌 글리콜(분자량 = 400 g/mol)을 첨가하였다. 65℃로 가열하고, 완전 진공을 적용하여 물 함량을 <300 ppm으로 감소시켰다. 진공을 중단하고, 0.2 g의 브로모페놀 블루 및 5.0 gm의 도데실벤젠 설펜산을 첨가하였다. 고체가 용해될 때까지 65℃에서 교반하였다. 7.0 g의 칼슘 옥사이드를 첨가하고, 분산시켰다. 6.0 g의 Cab-O-Sil[®] M5 흙드 실리카를 서서히 첨가하고, 교반하여 페이스트를 형성하였다. 페이스트는 갈색이었다. 나무 스틱에 적용하고 1 phr 물을 함유하는 E10 가솔린에 침지하였을 때, 수성 층과 접촉한 페이스트는 2초 내에 옅은 청색으로 변하고, 10초 내에 짙은 청색으로 변하였다.

[0106] 실시예 8(비교):

[0107] 교반기, 가열 팬틀 및 온도 조절기가 장착되고 질소 퍼징하고 진공 처리된 둥근 바닥 플라스크에 26.5 g의 폴리프로필렌 글리콜(분자량 = 750 g/mol), 26.5 g의 폴리프로필렌 글리콜(분자량 = 1025 g/mol) 및 31.6 g의 폴리에틸렌 글리콜(분자량 = 400 g/mol)을 첨가하였다. 65℃로 가열하고, 완전 진공을 적용하여 물 함량을 <300 ppm으로 감소시켰다. 진공을 중단하고, 0.86 g의 티몰 블루 및 0.085 g의 트리프로필 보레이트를 첨가하였다. 고체가 용해될 때까지 65℃에서 교반하였다. 7.0 g의 칼슘 옥사이드를 첨가하고, 분산시켰다. 8.0 g의 Cab-O-Sil[®] M5 흙드 실리카를 서서히 첨가하고, 교반하여 페이스트를 형성하였다. 페이스트는 짙은 오렌지색이었다. 나무 스틱에 적용하고 1 phr의 물을 함유하는 E10 가솔린에 침지하였을 때, 수성 층과 접촉한 페이스트는 10초 내에 옅은 청색으로 변하고, 20초 내에 짙은 청색으로 변하였고, 페이스트가 수성 층 위의 탄화수소 층과 접촉된 경우 페이스트 상에 검정색 반점이 형성되었다. 밀봉된 샘플 용기의 페이스트는 하루 만에 청색으로 변하였다.

[0108] 이러한 실시예는 본 발명에 따른 페이스트 조성물에 양성자 공여 화합물을 포함하는 유익한 효과를 입증한다. 실시예 8의 페이스트 조성물은 트리프로필 보레이트(종래 기술에 교시된 안정화제)를 함유하지만 양성자 공여 화합물을 함유하지 않은 것이다. 트리프로필 보레이트보다 노난산을 포함하는 것을 제외하고는 실시예 8의 것과 유사한 조성을 갖는 실시예 2의 페이스트 조성물과 비교하여 훨씬 더 짧은 저장 수명이 관찰되었다.