

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

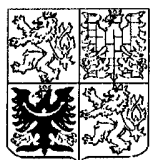
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3792-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16. 06. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **24.06.94**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **94MI/1320**

(33) Země priority: **IT**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 06. 97**
(Věstník č. 6/97)

(86) PCT číslo: **PCT/EP95/02330**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/00271**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 10 L1/00
C 10 M171/00
C 10 L3/00
G 01 N31/22
G 01 N33/28
C 10 L1/18
C 10 L1/22

(71) Přihlášovatel:

BASF ITALIA S. P. A., Cesano Maderno, IT;

(72) Původce:

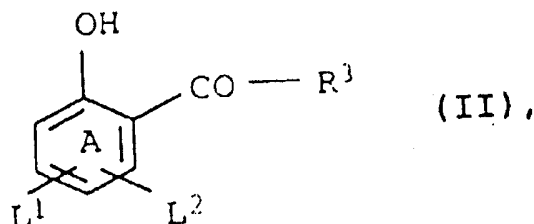
Rabacchi Silvana, Seregno, IT;

Sarto Virginio, Arcore, IT;

Piscitelli Francesco, Solaro, IT;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9,
Praha 6, 16000;

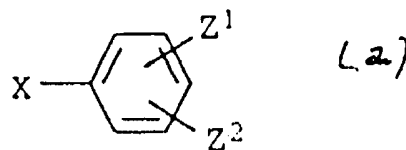


(54) Název přihlášky vynálezu:

Použití karbonylových sloučenin ke značení uhlovodíků, způsob jejich důkazu v uhlovodících a uhlovodíky je obsahující

(57) Anotace:

Karbonylové sloučeniny obecného vzorce I nebo II $R^1-CO-CH-R^2$ (I) kde znamená R^1 H, C_{1-4} alkyl, C_{1-4} alkoxy nebo skupinu (a) kde znamená X přímou vazbu, atom O nebo imino, Z^1 a Z^2 na sobě nezávisle H, C_{1-4} alkyl, C_{1-4} alkoxy nebo halogen, R^2 H, C_{1-4} alkyl, skupinu (a) kde má X, Z^1 a Z^2 shora uvedený význam, R^3 H, OH, C_{1-4} alkyl nebo C_{1-4} alkoxy, L^1 a L^2 H, OH, C_{1-4} alkyl, C_{1-4} alkoxy nebo halogen a lze použít A popřípadě benzoanelovaný kruh, ke značení uhlovodíků, přičemž karbonylové sloučeniny značkovacího prostředku jsou v dokazovaných uhlovodících v koncentraci 5 až 1000 ppm. Způsob jejich důkazu v uhlovodících je založen na reakci s roztokem železité soli ve vodně alkoholickém nebo acetonickém prostředí.



CZ 3792-96 A3

349K-46

JUDr. Ivan KOREČEK
Advokátní a patentová kancelář
160 00 Praha 6, Na baště sv. Jiří 9
P.O. BOX 275, 160 41 Praha 6
Česká republika

- 1

PŘÍL. 1	URAD PRŮMYSLU VLASTNICTVÍ	26. 11. 97	015438	č.j.
			DOŠLO	

Použití karbonylových sloučenin ke značení uhlovodíků, způsob jejich důkazu v uhlovodících a uhlovodíky je obsahující

Oblast techniky

Vynález se týká použití karbonylových sloučenin ke značení uhlovodíků, způsobu důkazu těchto karbonylových sloučenin v uhlovodících a uhlovodíků, takovými karbonylovými sloučeninami značených.

Dosavadní stav techniky

Značení uhlovodíků například produktů rafinace minerálních olejů, se provádí zpravidla z daňových důvodů, jelikož jeden a tentýž produkt je různě zdaňován podle účelu svého použití. Zpravidla se například značkuje topný olej, protože je podstatně méně zdaňován než motorová nafta stejného složení.

Vhodné značkovací prostředky pro uhlovodíky mají splňovat tyto požadavky:

- mají mít dostatečnou stálost za běžných podmínek použití,
- nemají působit žádné fyzikálně chemické změny vlastnosti paliv nebo rozpouštědel,
- mají mít dostatečnou stálost umožňující jejich použití i ve formě vysoce koncentrovaných roztoků,
- mají být jednoduchými chemickými nebo fyzikálními způsoby ze značkovacího prostředí oddělitelné,
- mají být použitelné i v nepatrném množství
- mají být toxikologicky nezávadné.

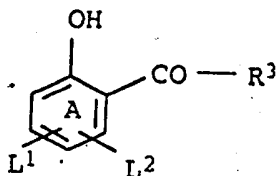
Úkolem vynálezu je vyvinout nový prostředek ke značení kapalných nebo zhuštěním zkapalnitelných uhlovodíků. Nový prostředek by měl být snadno dostupný a měl by mít shora uvedené vlastnosti.

S překvapením se zjistilo, že se karbonylové sloučeniny o-

becného vzorce I hodí s výhodou ke značení uhlovodíků.

Podstata vynálezu

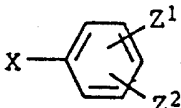
Podstatou vynálezu je použití karbonylových sloučenin obecného vzorce I nebo II



(II),

kde znamená

R¹ atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce

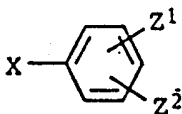


kde znamená

X přímou vazbu, atom kyslíku nebo iminoskupinu,

Z¹ a Z² na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atom halogenu;

R² atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce



kde má X, Z¹ a Z² shora uvedený význam,
R³ atom vodíku, hydroxylovou skupinu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
L¹ a L² na sobě nezávisle atom vodíku, hydroxylovou skupinu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atom halogenu a
A popřípadě benzoanelovaný kruh,
ke značení uhlovodíků.

Vynález se také týká způsobu důkazu těchto karbonylových sloučenin v uhlovodících a uhlovodíků, takovými karbonylovými sloučeninami značených.

Všechny, ve shora uvedeném obecném vzorci I se vyskytující, alkylové skupiny nebo podíly mají přímý nebo rozvětvený řetězec.

Jakožto skupiny symbolu R¹, R², R³, L¹ a L², Z¹ a Z² se příkladně uvádějí skupina methylová, ethylová, propylová, isopropylová, butylová, isobutylová, sek.-butylová a terc.-butylová.

Jakožto skupiny symbolu R¹, R³, L¹ a L², Z¹ a Z² se dále příkladně uvádějí methoxykupina, ethoxykupina, propoxykupina, isopropoxykupina, butoxykupina, isobutoxykupina, sek.-butoxykupina a terc.-butoxykupina.

Symbole L¹ a L², Z¹ a Z² mohou^{být} dále příkladně atom fluoru, chloru nebo bromu.

Značením se podle vynálezu míní přísada karbonylových sloučenin obecného vzorce I a/nebo II do uhlovodíků v takovém množství, že jsou uhlovodíky pro lidské oko buď vůbec nebo jen nepatrně viditelně zabarveny, přičemž jsou však karbonylové sloučeniny obecného vzorce I a/nebo II dále popsáním způsobem důkazu výrazně viditelně zjistitelné.

Pod pojmem uhlovodíky se zde rozumějí obecně produkty, které se získají při rafinaci ropy, jako jsou například propan, butan, pentan, hexan, heptan, oktan, isooktan, benzen, toluen, xylen, ethylbenzen, tetralin, dekalin, dimetylnaftalin. Obzvláště jde o minerální oleje, například paliva jako benzin, petrolej nebo mo-

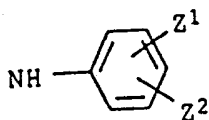
torovou naftu nebo oleje, jako palivové oleje nebo motorové oleje.

Kromě toho jde také o produkty, které se získají při zpracování určitých rostlin, jako je například řepka nebo slunečnice. Takové produkty jsou známy také pod označením "biologická motorová nafta".

Uhlovodíky jsou obecně za normálních podmínek v kapalném stavu nebo jsou v plynném stavu a jsou zkapalnitelné například zhuštěním, jako například ztekucený plyn jako propan nebo butan.

Karbonylové sloučeniny obecného vzorce I a II se nemusí používat výhradně ke značení uhlovodíků. S podobnými výsledky jsou vhodné i ke značení organických rozpouštědel.

S výhodou se jako značkovacího prostředku používá karbonylové sloučeniny obecného vzorce I, kde znamená
R¹ alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce



kde má Z¹ a Z² shora uvedený význam a

R² alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Dále se s výhodou jako značkovacího prostředku používá karbonylové sloučeniny obecného vzorce II, kde znamená

R³ atom vodíku, hydroxylovou skupinu, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a zvláště atom vodíku nebo hydroxylovou skupinu a

L¹ a L² vždy atom vodíku, přičemž

A kruh není benzoanelován.

Obzvláště se s výhodou jako značkovacího prostředku používá karbonylové sloučeniny obecného vzorce I, kde znamená R¹ alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxykupinu s 1 až 4 a-

tomy uhlíku a R² alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

Především se jako značkovacího prostředku používá karbonylové sloučeniny obecného vzorce I, kde znamená R¹ a R² alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, zvláště metylovou skupinu.

Ke značení uhlovodíků se používají karbonylové sloučeniny obecného vzorce I a/nebo II buď jako takové nebo ve formě roztoků. Jakožto rozpouštědla jsou vhodná organická rozpouštědla. S výhodou přicházejí v úvahu aromatické uhlovodíky, jako toluen, xylen, dodecylbenzen, diisopropylnaftalen nebo směs vyšších aromatických látek pod obchodním označením Shellsol^R AB (společnost Shell). Obecně se volí hmotnostní koncentrace karbonylových sloučenin obecného vzorce I 20 až 80 %, vztaženo na roztok jako celek.

Ke zlepšení rozpustnosti se mohou používat ještě další korozpouštědla. Příkladně se uvádějí alkoholy, jako methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol, hexanol, heptanol, oktanol, 2-ethylhexanol a cyklohexanol; glykoly jako butylethylenglykol nebo methylpropylenglykol; aminy jako triethylamin, diisooktylamin, dicyklohexylamin, anilin, N-methylanilin, N,N-dimethylanilin, toluidin nebo xylidin; alkanolaminy jako 3-(2-methoxyethoxy)propylamin; o-kresol, m-kresol nebo p-kresol; ketony jako diethylketon nebo cyklohexanon; laktamy jako gama butyrolakton; karbonáty jako ethylenkarbonát nebo propylenkarbonát; fenoly jako terc.-butylfenol nebo nonylfenol; estery jako methylester kyseliny ftalové, ethylester kyseliny ftalové, 2-ethylhexylester kyseliny ftalové, ethylacetát, butylacetát nebo cyklohexylacetát; amidy jako N,N-dimethylformamid, N,N-diethylacetamid nebo N-methylpyrrolidon nebo jejich směsi.

Vynález se také týká uhlovodíků, které obsahují alespoň jednu karbonylovou sloučeninu obecného vzorce I nebo II jako značkovací prostředek.

S výhodou obsahují uhlovodíky hmotnostně 5 až 1000 ppm, zvláště 10 až 1000 ppm značkovacího prostředku. Především výhodný

hmotnostní obsah značkovacího prostředku je 10 až 500 a především 50 až 100 ppm.

V praxi je účelné používat značkovací prostředek i ve větším množství, aby zkouška značkování uhlovodíku poskytla každopádně pozitivní reakci, zvláště se zřetelem na možné zředění uhlovodíku v případě podvodu.

Kromě karbonylových sloučenin obecného vzorce I a/nebo II mohou uhlovodíky obsahovat ještě další prostředky o sobě známé ke značkování nebo denaturaci, jako jsou furfurol nebo C.I. rozpouštědlová červec 198.

Dále se zjistilo, že lze karbonylové sloučeniny obecného vzorce I a/nebo II dokázat v uhlovodících s výhodou tak, že se uhlovodíky zpracovávají vodně alkoholickým nebo vodně acetonickým roztokem železité soli.

Jako vhodné železité soli se pro tento účel uvádějí příkladně halogenidy jako chloridy nebo bromidy, síran, dusičnan nebo octan železitý. Výhodné je použití chloridu železitého.

Železitých solí se používá ve vodně alkoholickým nebo vodně acetonickým roztoku. Výhodné je použití vodě alkoholického roztoku železité soli.

Jakožto alkoholy, vhodné pro přípravu vodně alkoholických roztoků, se příkladně uvádějí methanol, ethanol, propanol a isopropanol. Výhodné je použití methanolu nebo ethanolu, přičemž použití methanolu je obzvláště výhodné.

Vždy vztaženo na hmotnost roztoku reagentie jako celku obsahuje roztok reagentie obecně hmotnostně 0,05 až 0,5 %, s výhodou 0,1 až 0,3 % železité soli, 10 až 90 %, s výhodou 40 až 70 % alkoholu nebo acetonu a 10 až 90 %, s výhodou 30 až 60 % vody, přičemž celkový obsah jednotlivých podílů dává samozřejmě 100 %.

Při zkoumání uhlovodíků, které jsou za normálních podmínek kapalné, se důkaz provádí zpravidla tak, že se 20 ml značkování uhlovodíku silně protřepává se 2 ml roztoku reagentie po dobu 15 až 20 sekund.

Pak se fáze nechají oddělit. V přítomnosti karbonylových sloučenin obecného vzorce I a/nebo II vykazuje spodní vodná fáze červené nebo fialovohnědé zbarvení. Barva je závislá na použitém značkovacím prostředku.

Obsah značkovacího prostředku je možno stanovit o sobě známými způsoby, například spektroskopicky.

Při zkoumání uhlovodíků, které jsou za normálních podmínek plynné, mohou se však zhuštěním zkapalnit, se důkaz provádí zpravidla ve vhodné nádobě, například v reakční zkumavce se předloží 1 až 2 ml roztoku reagentie a pak se ze skleněné nádoby, která obsahuje ztekucený uhlovodík, po dobu 15 až 30 sekund ztekucený uhlovodík vypouští a shromažďuje se v nádobě. Přitom je výhodné nechávat vytékat uhlovodík z ležící láhve, protože je v tomto případě zpravidla ještě v tekutém stavu. Pak se nechá ztekucený uhlovodík odpařit. V přítomnosti karbonylových sloučenin obecného vzorce I a/nebo II vykazuje roztok reagentie červené nebo fialovohnědé zbarvení.

Podle vynálezu používané karbonylové sloučeniny obecného vzorce I a/nebo II mají shora uvedené výhodné vlastnosti. Jsou snadno dostupné a jsou dobře kompatibilní s jinými přísadami, které mohou být v uhlovodících obsaženy, jako jsou pomocné prostředky nebo jiné značkovací prostředky nebo denaturační prostředky.

Vynález blíže objasňují, nijak však neomezují, následující příklady praktického provedení. Uváděná možství jsou míněna vždy hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Kapalný plyn (butan) v lahvích, značený acetylacetonem v množství 50 ppm

Otevřeným kohoutem se nechá butan po dobu 20 sekund z ležící láhve vytékat, tak aby byl v tekuté formě. Pak se 20 ml uhlovodíku v reakční zkumavce smísí se 2 ml reagentie obsahující

0,1 g chloridu železitého, rozpuštěného ve
20,0 ml vody a
80,0 ml methanolu.

Po 20 sekundách se kapalným plyn zcela odpaří a reagentie vykazuje červené zbarvení.

Obdobným způsobem se chová značený propan.

Příklad 2 (srovnávací)

Opakuje se postup podle příkladu 1 s neznačkováním zkapalněným plynem. Reagentie má žlutou barvu.

Příklad 3

Kapalným plyn (propan) v lahvích, značený salicylovou kyselinou v množství 50 ppm

Opakuje se pokus podle příkladu 1. Reagentie vykazuje výrazné fialové zbarvení.

Obdobným způsobem se chová značený butan.

Příklad 4

V rozdělovací nálevce se předloží 20 ml motorové nafty, značené 50 ppm acetylacetonu. Přidají se 2 ml v příkladu 1 uvedené reagentie a směs se silně protřepává po dobu 20 sekund. Nechá se usadit. Po 5 minutách se fáze oddělí. Spodní vodná fáze vykazuje výrazně červené zbarvení.

Příklad 5

Jeden ml motorové nafty podle příkladu 4 se zředí 9 ml neznáčené motorové nafty. Postupuje se způsobem podle příkladu 4. Spodní vodná fáze vykazuje slabě červené zbarvení.

Příklad 6 (srovnávací)

Zkouška podle příkladu 4 se provádí s 20 ml neznáčené motorové nafty. Spodní vodná fáze zůstává žlutá.

Příklad 7

V dělicí nálevce se předloží 20 ml motorové nafty značené 50 ppm salicylové kyseliny. Přidají se 2 ml v příkladu 1 uvedené reagentie a silně se protřepává po dobu 20 sekund. Nechá se usadit. Po 5 minutách se fáze oddělí. Spodní vodná fáze vykazuje výrazně fialové zbarvení.

Obdobným způsobem se postupuje v případě příkladů podle tabulky I. Ve sloupci I je uvedeno vždy číslo příkladu, ve sloupci II použitý značkovací prostředek, ve sloupci III zkoušený uhlovodík, ve sloupci IV koncentrace značkovacího prostředku v ppm a ve sloupci V barva po reakci.

Tabulka I

I	II	III	IV	V
8	acetylaceton	kapalný plyn (butan)	50	červená
9	acetylaceton	kapalný plyn* (butan)	50	červená
10	acetylaceton	bezolovnatý benzin	50	červená
11	acetylaceton	benzin super**	50	červená
12	acetylaceton	motorová nafta	50	červená
13	acetylaceton	motorová nafta	5	řůžová

14	methylester acetoctové kyseliny	kapalný plyn	50	červená
15	methylester acetoctové kyseliny	motorová nafta	500	červená
16	methylester acetoctové kyseliny	bezolovnatý benzin	500	červená
17	ethylester acetoctové kyseliny	bezolovnatý benzin	500	červená
18	ethylester acetoctové kyseliny	motorová nafta	500	červená
19	butylester acetoctové kyseliny	bezolovnatý benzin	500	červená
20	butylester acetoctové kyseliny	motorová nafta	500	červená
21	N-(3-methylfenyl)- amid acetoctové kyseliny	bezolovnatý benzin	100	hnědá
22	N-(3-methylfenyl)- amid acetoctové kyseliny	motorová nafta	100	hnědá
23	kyselina salicylová	kapalný plyn (butan)	50	fialová
24	kyselina salicylová	benzin super**	50	fialová
25	kyselina salicylová	motorová nafta	50	fialová
26	kyselina salicylová	bezolovnatý benzin	500	fialová
27	salicylaldehyd	motorová nafta	100	fialová
*	obsahuje přídatně 10 ppm furfurolu			
**	obsahuje přídatně 20 ppm C.I. rozpouštědlové červeně 198			

Průmyslová využitelnost

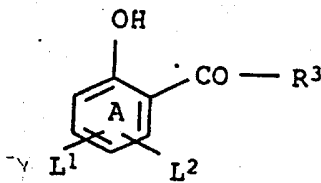
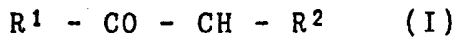
Použití lehké dostupné, dobře rozpustné a snadno i v nepatrném množství silnou barevnou reakcí dokázatelné karbonylové sloučeniny ke značení uhlovodíků.

JUDr. Ivan KOREČEK
Advokátní a patentová kancelář
160 00 Praha 6. Na baště sv. Jiří 9
P.O. BOX 275, 160 41 Praha 6
Česká republika

- 11, -

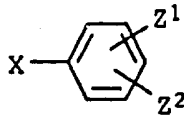
P A T E N T O V Ě N Á R O K Y

1. Použití karbonylových sloučenin obecného vzorce I nebo II



kde znamená

R^1 atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce

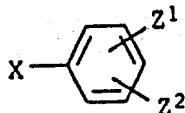


kde znamená

X přímou vazbu, atom kyslíku nebo iminoskupinu,

Z^1 a Z^2 na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atom halogenu,

R^2 atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce

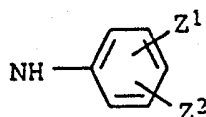


kde má X, Z^1 a Z^2 shora uvedený význam,

R³ atom vodíku, hydroxylovou skupinu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
L¹ a L² na sobě nezávisle atom vodíku, hydroxylovou skupinu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo atom halogenu a
A popřípadě benzoanelovaný kruh,
ke značení uhlovodíků.

2. Použití podle nároku 1 karbonylové sloučeniny obecného vzorce I, kde znamená

R¹ alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo skupinu obecného vzorce



kde má Z¹ a Z² shora uvedený význam a

R² alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

3. Použití podle nároku 1 karbonylové sloučeniny obecného vzorce II, kde znamená

R³ atom vodíku, hydroxylovou skupinu nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

L¹ a L² vždy atom vodíku, přičemž

A kruh není benzoanelován.

4. Použití podle nároku 1 karbonylové sloučeniny obecného vzorce I, kde znamená R¹ alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a R² alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

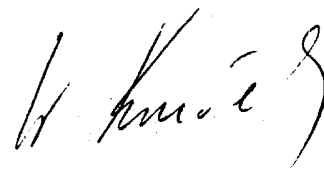
5. Použití podle nároku 1 karbonylové sloučeniny obecného

vzorce I, kde znamená R^1 a R^2 alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku.

6. Uhlovodíky v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují alespoň jednu karbonylovou sloučeninu podle nároku 1 jako značkovací prostředek.

7. Uhlovodíky v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahují hmotnostně 5 až 1000 ppm alespoň jedné karbonylové sloučeniny podle nároku 1 jako značkovací prostředek.

8. Způsob důkazu přítomnosti karbonylových sloučenin obecného vzorce I a/nebo II v uhlovodících v y z n a č u j í c í s e t í m , že se uhlovodík zpracovává vodně alkoholickým nebo vodně acetonickým roztokem železité soli.



JUDr. Ivan KOREČEK
Advokátní a patentová kancelář
160 00 Praha 6, Na baště sv. Jiří 9
P.O. BOX 275, 160 41 Praha 6
Česká republika