(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C07C 69/017
G01N 31/22

(11) 공개번호 10-2005-0055772
(43) 공개일자 2005년06월13일

(21) 출원번호 10-2005-7006768(분할)
(22) 출원일자 2005년04월20일
(62) 원출원 특허10-2002-7011183
원출원일자 : 2002년08월26일
심사청구일자 2004년07월08일
번역문 제출일자 2005년04월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/018062
(87) 국제공개번호 WO 2001/00561
국제출원출원일자 2000년06월30일
국제공개일자 2001년01월04일

(30) 우선권주장 09/343,467 1999년06월30일 미국(US)

(71) 출원인 유나이티드 컬러 매뉴팩쳐링, 인코퍼레이티드
미국 펜실베니아주 18940 뉴타운 뉴타운-야들리 로드 660 스위트 205

(72) 발명자 스미쓰, 마이클, 제이.
미국 펜실베니아 주 18940 뉴타운, 컬로니얼 드라이브 98
데사이, 바라트
미국 뉴저지 주 07456 링우드 애쉬 코트 4

(74) 대리인 주성민
김영

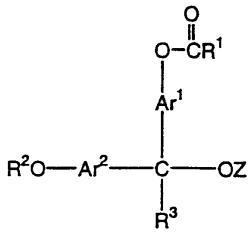
심사청구 : 없음

(54) 유기 제품들을 마킹하거나 태깅하기 위한 방향족 에스테르

요약

화학식 I로 표시되는 화합물이 유기 제품에 대한 마커로서 사용된다.

<화학식 I>



상기 식에서 Ar^1 및 Ar^2는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환된 페닐렌 기 또는 치환 또는 미치환된 나프틸렌 기를 나타내고; R^1은 1 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기를 나타내고; R^2는 수소 원자 또는 화학식 $C(O)R^4$[여기서 R^4는 수소 원자 또는 1 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기를 나타낸다]의 기를 나타내고; R^3은 수소 원자, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알콕시 기, 히드록실 기, 치환 또는 미치환된 페닐 기 또는 치환 또는 미치환된 나프틸 기를 나타내고; 그리고 Z는 수소 원자 또는 Ar^2 또는 R^3과 결합하여 락톤 고리를 형성하는 원자들의 기를 나타낸다.

색인어

마커, 석유 제품, 가솔린, 디젤.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 석유 연료들 또는 용매들과 같은 여러가지 제품들을 마킹 또는 태깅하는 데 유용한 무색 또는 본질적으로 무색인 화합물 및 그와 관련된 조성물들 및 방법들에 관한 것이다.

마커(marker)는 향후의 검출을 위하여 제품들, 전형적으로 석유 제품들을 태깅하는 데 사용될 수 있는 물질이다. 상기 마커는 확인하기 위하여 보통 액체 중에 용해되며, 이후에 태깅된 액체에 대하여 간단한 물리적 또는 화학적 테스트를 하여 검출한다. 마커들은 때때로 정부에서 특정 등급의 연료에 대하여 적절한 세금을 납부하였는지 확인하기 위하여 사용된다. 석유 회사들은 또한 그들의 제품을 희석하거나 변질시킨 사람들을 확인하는 것을 용이하게 하기 위해 그들의 제품을 마킹한다. 이러한 회사들은 종종 그들의 고품질의 석유 제품들이 기준들(예: 휘발도 및 옥탄가에 대한 기준들)을 확실히 만족시키기 위하여, 또한 그들의 석유 제품들에 세제 및 다른 성분들을 포함하는 유효한 첨가제 패키지를 제공하기 위해서 많은 비용을 들인다. 소비자들은 제품명 및 품질 표시에 의존하여, 구입한 제품이 원하는 품질임을 확인한다.

비양심적인 가솔린 판매자들이 열악한 제품을, 소비자들이 고품질의 상표가 붙거나 또는 표시된 상품에 대해서 지불하고자 하는 가격에 판매함으로써 이익을 볼 수 있다. 고급 제품을 열악한 제품으로 희석시킴으로써 간단하게 높은 이익을 볼 수도 있다. 가솔린의 경우에 한 제품을 다른 제품으로 바꿔치기 하거나 고품질의 제품을 열악한 제품과 혼합하는 판매자들을 규제하는 것이 어려운데 그 이유는 혼합된 제품들은 고급 제품들의 각 성분들의 특성을 정량적으로 나타낼 것이기 때문이다. 고급 제품들의 핵심 성분들은 낮은 수준으로 존재하여, 일반적으로 정량 분석을 통해 열악한 제품으로 희석된 것을 검출하는 것이 매우 어렵고, 시간이 많이 걸리고 비용이 많이 든다.

연료들 및 다른 석유 제품들에 대한 마커 시스템들이 제안되어 왔으나 그들의 유효성을 방해하는 여러가지 단점들이 존재했었다. 예를 들면, 많은 제품들이 시간이 지남에 따라 그들의 색상을 잃게 되어서 저장한 후에 검출하기가 매우 어렵게 된다. 추가로, 마커들의 색상을 발현시키기 위해 사용되는 시약들은 종종 취급하기 어렵거나 처리 문제가 있다. 나아가, 어떤 마킹 물질들은 물 속으로 분배된다. 이렇게 되면 물, 특히 pH가 10에 달하는 알칼리성 물을 포함하는 탱크에서 저장하는 경우 마커가 유효성을 잃게 된다. 기존의 마커들은 그들이 마킹하는 제품에 색상을 부여하게 되는데, 이것은 석유 제품들에서의 그들의 존재를 바람직하지 않게 나타내는 것이며, 어떤 경우에는 다른 첨가제들의 색상을 흐리게(obscuring) 함으로써 정부 규제를 위반하게 된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

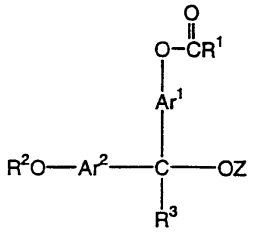
위 사항들을 볼 때, 마커로서 유용하며, 유기-기재 제품들, 특히 석유 제품들에 잘 용해되거나 또는 상용성(compatibility)을 나타내는 화합물을 제공하는 것이 바람직하다. 추가적으로, 상기 마커는 비양심적인 배급자/소매상들에 의한 바람직하지 않은 추출 또는 제거에 대한 증가된 저항성을 가져야 한다. 상기 마커들은 또한 기존의 많은 마커 물질들에 비하여 발현되지 않았을 때 강도가 상당히 더 약한 색으로 보여야 하며, 이렇게 함으로써 그들이 마킹하는 연료들에 가시적인 색상을 전혀 부여하지 않게 된다.

발명의 구성 및 작용

발명의 개요

본 발명은 화학식 I로 표시되는 화합물들에 관한 것이다:

<화학식 I>



상기 식에서 Ar^1 및 Ar^2는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환된 페닐렌 기 또는 치환 또는 미치환된 나프틸렌 기를 나타내고; R^1은 1 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기를 나타내고; R^2는 수소 원자 또는 화학식 $C(O)R^4$[여기서 R^4는 수소 원자 또는 1 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기를 나타낸다]의 기를 나

타내고; R^3은 수소 원자, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기, 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알콕시 기, 히드록실 기, 치환 또는 미치환된 페닐 기 또는 치환 또는 미치환된 나프틸 기를 나타내고; 그리고 Z는 수소 원자 또는 Ar^2 또는 R^3과 결합하여 락톤 고리를 형성하는 원자들의 기를 나타낸다. 본 발명은 나아가 용매에 용해된 하나 이상의 이러한 화합물들을 포함하는 용액에 관한 것이다.

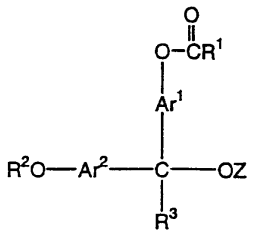
본 발명의 다른 일면은 마킹된 조성물을 형성하는 데 있어서의 화학식 I의 화합물들의 용도에 관한 것이다. 상기 마킹된 조성물은 석유 제품 또는 유기 용매와 같은 유기 제품, 및 화학식 I의 화합물 하나 이상을 포함하는 검출가능한 양의 마커를 포함한다. 이러한 마킹된 조성물들은 샘플에 색상 발현(developing) 시약을 첨가하여 확인할 수 있는데, 상기 시약은 색상을 형성하거나 샘플의 색상을 변화시킨다. 한 가지 실시양태에서, 석유 제품은 색상 발현 시약을 첨가하고, 이어서 추출 매질 속에서 색상 발현된 마커를 추출함으로써 확인할 수 있다.

본 발명은 화학식 I의 에스테르-함유 화합물들이, 액체 석유 제품을 포함하는 유기 제품들 속에서 무색 또는 본질적으로 무색인 마커로서 작용할 수 있으며, 색상 발현 시약과 반응하면 특유한 색상을 나타내고, 액체 석유 제품들을 포함하는 유기 제품들에 양호한 용해도 및 상용성을 가지며, 그리고 색상이 발현되지 않은 상태에서 상기 마킹된 제품으로부터 추출하기 어렵다는 것을 발견한 것에 기초한다. 색상을 발현시키기 위해 사용되는 시약들은 전형적으로 취급 및 처리가 용이하다. 생성된 색상들은 연료의 색을 배경으로 하여 용이하게 보이고, 흡수 분광광도계(spectrophotometer)에 의해 쉽게 정량할 수 있도록 선택될 수 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 화학식 I의 화합물들에 관한 것이다.

<화학식 I>



Ar^1 및 Ar^2는 각각 독립적으로 치환 또는 미치환된 페닐렌 기 또는 치환 또는 미치환된 나프틸렌 기를 나타낸다. 본원에서 사용된 바와 같이, 치환체는 페닐 또는 나프틸 고리에 부착될 수 있으며, 이온화하지 않으며 또는 그렇지 않으면 pH 7-13인 염기성 수성 용액의 존재하에서 화학 반응을 하는 임의의 기를 의미한다. 전형적으로 상기 치환체들은 알킬, 할로겐, 히드록실, 알콕시, 시아노, 카르복실 산 및 그의 에스테르들을 포함한다. Ar^1 상의 상기 $OC(O)R^1$ 잔기는 상기 화합물들을 제조하는 데 있어서의 용이함 및 생성되는 색상 및 강도를 고려할 때 4-위치에 있는 것이 바람직하다. R^1은 1 내지 22 탄소 원자들, 전형적으로 1 내지 12 개의 탄소 원자들, 바람직하게는 1 내지 8 개의 탄소 원자들을 포함하는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기를 나타낸다. 알킬 기들의 예들로는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, sec-부틸, n-펜틸 및 이들의 이성질체가 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

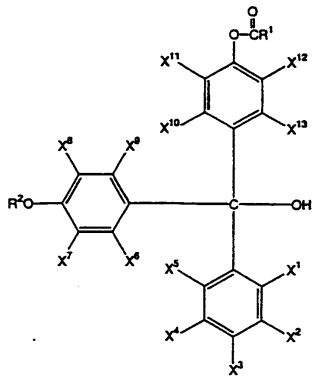
상기 OR^2 잔기는 4-위치 또는 2-위치인 것이 바람직하고, 4-위치인 것이 더 바람직하다. R^2는 수소 원자 또는 바람직하게는 화학식 $C(O)R^4$를 나타내는데, 여기서, R^4는 수소 원자 또는 1 내지 22 개의 탄소 원자들, 전형적으로 1 내지 12 개의 탄소 원자들, 바람직하게는 1 내지 8 개의 탄소 원자들을 포함하는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기를 나타낸다. 이러한 디-에스테르 화합물들은 그들의 에스테르화되지 않은 대응 화합물들에 비하여 석유 제품과 같은 유기 매질 속에서 우수한 용해도 및 안정성을 나타낸다. 이들은 또한 하기에서 더 자세히 논의되겠지만 양호한 색상 형성 특성을 보인다. 상기 알킬 기들 R^1 및 R^4는 동일하거나 상이하며 전형적으로는 동일한데, 상응하는 합성 과정의 용이함 및 간편함을 위해서이다. 상기 에스테르들은 또한 그들의 에스테르화되지 않은 대응 화합물들에 비하여 석유 제품으로부터 뜻밖의 제거에 상당히 많은 저항성을 갖는다.

R^3은 수소 원자, 1 내지 12 개의 탄소 원자들, 더 전형적으로는 1 내지 8 개의 탄소 원자들을 포함하는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기, 1 내지 12 개의 탄소 원자들을 포함하는 직쇄 또는 분지쇄 알콕시 기, 히드록실 기 또는 치환 또는 미치환된 페닐 또는 나프틸 기를 나타낸다. 알킬 기들의 예들로는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, sec-부틸, n-펜틸 및 이들의 이성질체가 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다. 치환된 페닐 및 나프틸 기들에 대한 치환체들은 상기와 같이 정의되고 알킬, 할로겐, 히드록실, 알콕시, 시아노, 카르복실 산들 및 그들의 에스테르들을 포함한다.

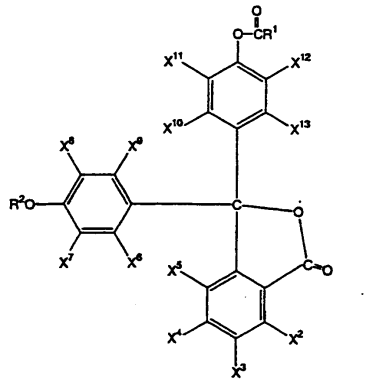
Z는 수소 원자 또는, 더 바람직하게는 Ar^2 또는 R^3과 결합하여 락톤 고리를 형성하는 원자들의 기를 나타낸다. 예를 들면, 락톤 고리 형태에 대한 전구체는 Z가 수소이고, R^3은 2-위치에 카르복실 산 기를 갖는 페닐 또는 나프틸 기이다. 정상적으로 이 화합물은 용이하게 또는 즉각적으로 OH로 상기 카르복실 산을 고리화시켜서 5-원 락톤 고리(이 과정에서 물이 생성된다)를 형성한다. 이러한 과정에서 Z는 말하자면 수소 원자로부터 락톤 고리를 완결시키는 원자들의 기로 전환되는 것이다.

본 발명의 선호되는 화합물들은 화학식 II-V로 표현된다.

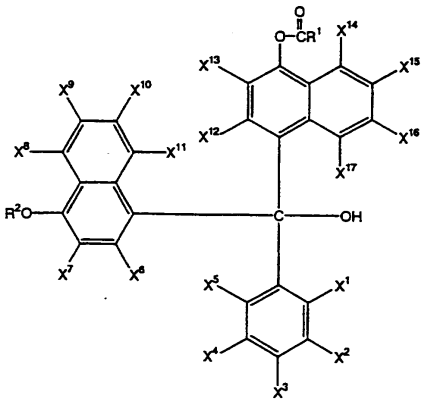
<화학식 II>



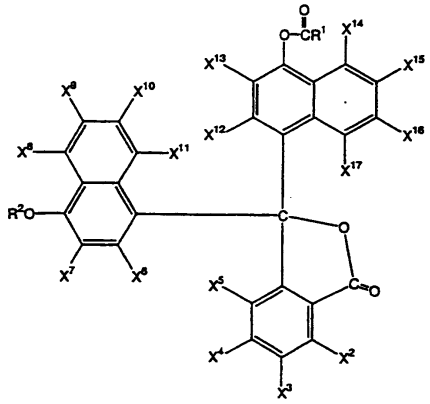
<화학식 III>



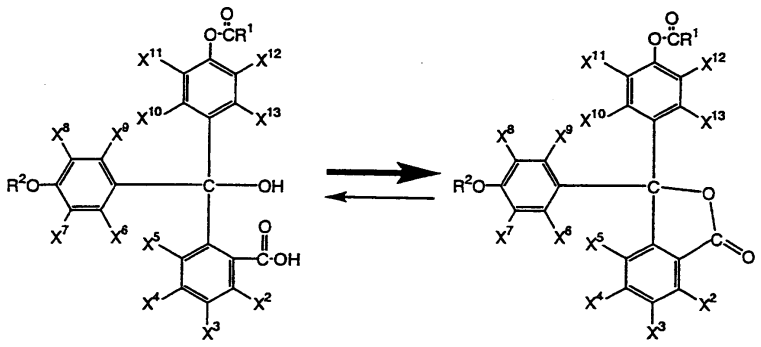
<화학식 IV>



<화학식 V>



R^1 및 R^2는 상기 설명한 바와 동일하며, X^1은 수소 원자 또는 더 바람직하게는 카르복실 산 기이다. X^2-X^{17}는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자들을 갖는 알킬 기, 1 내지 6 개의 탄소 원자들을 갖는 알콕시 기, 히드록실 기, 시아노 기, 카르복실 산 기, 및 카르복실 산 에스테르 기를 나타낸다. X^2-X^{17}이 수소 원자, 할로겐 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자들을 갖는 알킬 기, 더 특히 메틸 또는 에틸, 및 1 내지 12 개의 탄소 원자들, 더 바람직하게는 1 내지 8 개의 탄소 원자들을 갖는 카르복실 산 에스테르로부터 선택되는 것이 바람직하다. 화학식 II 및 III으로 표시되는 화합물들 상의 X^7 및 X^{11}이 수소 원자가 아니고 인용된 나머지 치환체들 중의 하나인 것이 특히 바람직하다. 연료들을 마킹하기 위해 상기 화합물들을 사용하고 이어서 연소시킬 때, 환경 문제 및 배기 가스 규제 때문에 일반적으로 할로겐 치환체는 피한다. X^1이 카르복실 산 기인 경우, 상기 화학식 II 및 III은 하기와 같이 서로 평형 상태에 있다고 생각될 수 있다.



대응하여, 화학식 IV 및 화학식 V 사이에 동일한 관계가 존재한다. 대부분의 경우에, 락톤 형태(화학식 III 및 V)가 형성되는 것이 매우 바람직하다. 상기 락톤들은 그들이 마커들의 뜻밖의 제거에 대한 저항을 증가시키고, 색상이 발현되지 않은 물질들의 전체적인 색상을 최소화한다는 점에서 장점이 있다.

색상 발현 시약으로 발현시키기 전까지 화학식 I의 화합물들은 무색 또는 본질적으로 무색이다. 색상이 발현되면, 화학식 I의 화합물들은 색상을 띤 음이온 형태로 전환된다. 예를 들면, 발현시키는 동안 Ar^1 상의 에스테르 기 $OC(O)R^1$(또는 Ar^2 상의 $OC(O)R^4$ 등)은 색상 발현제 염기에 의해 가수분해되고 이어서 이온화되어 옥시아니온(O^-) 기를 형성한다고 믿어진다. 이러한 음이온이 존재하기 때문에 상기 화합물이 강한 색상을 띤다. 더구나, 상기 에스테르 잔기를 제거하고 전하를 띤 이온을 형성함에 의해, 상기 화합물은 훨씬 더 수용성이 된다. 이것은 화학식 I의 화합물은 석유 제품과 같은 유기 매질로부터 용이하게 추출되지 않는 반면, 화학식 I의 색상 발현 형태는 추출가능하다는 것을 의미한다. 이렇기 때문에, 색상 간섭을 야기하지 않기 위해서 및/또는 상기 마커 농도의 더 정량적인 분석을 위해서 상기 제품으로부터 색상이 발현된 화합물을 분리할 수 있다.

본 발명의 선호되는 형태들은 화학식 II-V의 디-에스테르 화합물을 채택하는데, 부분적으로는 색상 발현에 있어서의 용이함과 신뢰도 때문이다. 일부 종래 기술의 색상 발현 가능한 마커들은 색상 발현제의 종류 및 양의 정교한 제어를 요구한다. 예를 들면, 이온 형성이 느리거나, 색상을 형성하기 위하여 극단적으로 많은 양의 염기를 필요로 하는 경우, 일부 마커들은 색상 발현이 잘 되지 않는 경향이 있다. 어떤 경우는 색상 형성을 감소시키는 2가(double) 음이온이 형성되면서 과도한 색상 발현(over-development)이 일어날 수 있다. 그러나, X^7 및 X^{11}이 수소 원자가 아닌, 화학식 IV 및 V의 화합물들 및 화학식 II 및 III의 화합물들은 이러한 효과를 최소화한다. 하나의 에스테르 기가 가수분해되고 이온화되어 강력한 전자 공여체가 되는 반면, 나머지 하나의 에스테르 기는 가수분해되고 이어서 전자 수용체로서 케톤 산소 원자를 형성하며, 이 옥시아니온과 케톤은 함께 가시적인 색상을 나타낸다고 믿어진다. 나아가, 상기 락톤 기의 개환 및 이온화가 존재하는 경우 상기 에스테르 기들의 가수분해 및 색상의 형성 보다 선행한다.

화학식 I의 화합물들은 색상 발현에 의해 상기 석유 제품 또는 용매를 확인하는 수단으로서 유기 제품들, 전형적으로 석유 제품들 및 다른 유기 용매들에 대하여 마커로서 사용될 수 있다. 본 발명이 여기에 제한되는 것은 아니지만, 상기 석유

제품들은 예를 들면 연료들, 윤활유들 및 그리스들을 포함하고 다른 유기 용매들은 크실렌, 톨루엔, 이소옥탄 및 염화메틸렌을 포함한다. 본 발명에 의해 마킹될 수 있는 액체 석유 제품들의 예로는 가솔린, 디젤 연료, 연료유, 케로젠 및 등유가 있다. 선호되는 석유 제품은 디젤 연료인데, 이것은 주로 선형, 분지형 또는 고리형 알칸들로 구성되어 있다. 따라서, 화학식 I의 화합물들 중 하나 또는 그들의 조합을 제품 마커로서 사용할 수 있다. 본 발명의 마커들 또는 화합물들은 서로 조합하여 또는 형광 마커들을 포함하는 다른 종류의 마커들과 조합하여 사용되는 것이 유리할 수 있다. 2 이상의 마커들을 사용하면 수 많은 색상을 제공할 수 있고 간단하게 각 마커의 상대적인 농도를 변화시킴으로써 포뮬레이션되는 독특한 마커 조성물을 제공할 수 있다. 따라서 사용된 마커들이 다른 것이 아니고 단지 상대적인 양만 변화된 경우에도, 여러가지 상대 농도를 갖는 혼합물들이 다른 제품으로 시판될 수 있다.

상기 마커 화합물들은 분말 또는 결정과 같은 건조 형태 또는 액체 용액 농축액으로서 석유 제품 또는 용매에 첨가될 수 있다. 취급상의 이유 때문에 보통 액체 형태들이 선호된다. 마커를 함유하는 액체 농축액 용액을 제공하기 위하여, 상기 마커를 같은 무게의 유기 용매 중에 용해시키거나 희석시켜서 석유 제품들 속에 높은 용해도를 갖는 비-수성 용액을 제조한다. 액체 석유 제품들과 사용하기에 적절한 용매들은 방향족 및 비양성자성 용매들이다. 예를 들면, 방향족 탄화수소들(예: 크실렌 및 나프탈렌과 같은 알킬 벤젠들), 방향족 알콜들(예: 벤질 알콜) 및 방향족 치환된 알카놀들(예: 페놀글리콜에테르)이 사용하기에 적절하다. 비양성자성 용매들은 포름아미드, N,N 디메틸포름아미드, N,N 디메틸 아세트아미드, 1-메틸 피롤리딘온, 1-옥틸 피롤리딘온, 1-도데실 피롤리딘온 등을 포함한다. 1-옥틸 피롤리딘온 용매는 특히 선호되는 비양성자성 용매이다. 이러한 용매들은 단독으로 사용될 수 있으며 또는 블렌드하여 사용하는 것이 유리할 수 있다. 한 실시 양태에서 상기 블렌드는 방향족:비양성자성의 비율이 무게 비율로 99: 1 내지 1: 99, 더 전형적으로 25: 75 내지 75: 25인 방향족 용매 또는 용매들과 비양성자성 용매 또는 용매들의 혼합물을 포함할 수 있다. 적절한 용매들과 조합되는 경우, 본 발명의 마커들은 석유 제품에 잘 용해되는 안정한 액체 조성물을 형성한다. 안정하고, 자유롭게 흐르는 액체들인 마커 화합물들은 건조 또는 고체 제품들보다 석유 산업에서 더 선호되는데 주된 이유는 액체들이 취급하기 쉽기 때문이다. 그러나 건조 또는 고체 형태의 마커들은 직접 사용될 수 있다.

예를 들면, 액체 농축액 용액은 일반적으로 유기 용매 중에 약 5-50 wt%의 마커를 포함할 수 있다. 상기 용액에 대하여 전체 마커들의 총 중량 기준으로 마커는 10-50 %가 선호되는 범위이며, 더 전형적으로 10-35%이고, 보통은 15-25 %이다. 상기 언급되었듯이, 적절한 용매들은 비양성자성 용매들 뿐만 아니라 그의 혼합물도 포함한다. 용액 중에 포함되어 있는 비양성자성 용매들의 양은 첨가된 마커의 양, 마커의 화학적 구조, 용액의 점도, 사용되는 비양성자성 용매의 상대적 가격 및 당업계에 공지된 다른 요인들에 의존한다. 특정 액체 농축액 용액에 사용된 방향족 용매 또는 공용매(cosolvent)들은 마킹되는 석유 제품의 유형에 근거하여 선택될 것이다. 예를 들면, 가솔린 제품들을 마킹하기 위해서는 더 휘발성인 용매가 선택될 것이고, 디젤 또는 가정용 난방유 제품을 마킹하고 확인하기 위해서 사용되는 액체 농축액 용액에서는 덜 휘발성인 용매가 사용될 것이다.

전형적인 액체 농축액은 화학식 I의 마커 화합물 10 내지 35 %, 비양성자성 용매 0 내지 40 % 그리고 밸런스로서 방향족 용매를 포함한다. 한 실시 양태에서, 상기 액체 농축액은 화학식 I의 마커 화합물 15 내지 25 %, 비양성자성 용매 20 내지 40 % 그리고 방향족 용매 45 내지 65 %를 포함한다.

마킹되거나 태깅되는 유기 제품에 상기 마커를 검출가능한 양으로 첨가한다. 마커의 "검출가능한 양"은 마킹된 유기 제품 또는 수성 추출 매질에서 색상 발현된 마커를 시각적 검사, 분광 기기 또는 액체 크로마토그래피에 의해 검출할 수 있는 양이다. 일반적으로 가시 광선 부분(visible range)에서의 분광광도계의 검사(scan)는 통상의 흡수/통과 모드에서 해석될 수 있다. 그러나 용매의 배경 색이 상당한 경우, 상기 결과들은 2차 미분 모드 또는 2차 미분 방법에 의해 해석되는 것이 바람직하다. 전형적으로 유기 제품 중에 존재하는 마커의 양은 적어도 약 0.05 ppm 내지 50 ppm, 더 일반적으로 0.1 ppm 내지 10 ppm, 가장 바람직하게는 약 0.5 ppm 내지 약 5 ppm의 수준이다.

상기 마커들은 무색 또는 본질적으로 무색이며 유기 제품들 중에 가용성이기 때문에, 색상 발현제 또는 색상 발현 시약과 그들을 반응시킴으로써 그들의 존재를 검출한다. 본 발명에서 사용하기 위하여, 상기 색상 발현 시약은 염기와 같은 전자 공여 화합물, 바람직하게는 알칼리 금속 수산화물과 같은 강염기, 또는 가장 바람직하게는 4급 알킬 암모늄 수산화물이다. 10 ppm 이상, 더 전형적으로 100 내지 1000 ppm, 가장 전형적으로 약 200 내지 약 600 ppm의 농축액을 제조하기 위하여 일반적으로 마킹된 제품의 샘플에 상기 색상 발현 시약을 첨가한다. 산과 같은, 염기와 반응할 수 있는 물질이 마킹된 제품 중에 존재하면 색상 발현 시약에 대해서 경쟁할 수 있으므로 더 많은 색상 발현 시약을 첨가하여야 한다.

색상 발현 시약은 마킹된 샘플과 혼합될 수 있는 용매 중에 용해되어 색상 발현 조성물을 형성하는 것이 바람직하다. 전형적으로, 상기 색상 발현제는 색상 발현 시약을 1 내지 10 wt%, 더 바람직하게는 2 내지 5 wt% 포함한다. 샘플에 첨가되는 색상 발현제의 부피 비율은 1/1000 내지 1/2인 것이 바람직하고, 1/20 내지 1/5인 것이 더 바람직하다. 색상 발현 조건을 제어하는 것을 돕기 위해서, 구체적으로는 과도한 색상 발현을 막기 위하여, 상기 색상 발현제 조성물이 완충 제제를 더 포함할 수 있다.

색상 발현 시약을 첨가한 후, 상기 샘플을 검사하여 색상이 발현된 마커가 그 안에 존재하는지 확인한다. 이러한 검사는 육안 또는 적절한 장치, 예를 들어 자외선, 가시광선 또는 적외선 흡수 분광광도계 또는 액체 크로마토그래피를 사용하여 시각적으로 수행될 수 있다. 상기 결정은 정성적 또는 정량적일 수 있으며, 정량적으로 결정하게 되면 상기 마킹된 제품의 희석 정도를 검출할 수 있다. 나아가, 본 발명의 마커들이 색상 발현 시약과 반응 후에 수용성 음이온들을 생성하기 때문에, 상기 마커들은 수성 추출 매질 속으로 농축될 수 있다.

단지 마커의 존재의 정성적 표시만 요구되는 경우에, 색상을 띠게 된, "색상이 발현된" 연료 샘플을 다시 그 소스에 반납할 수 있다. 이런 방식으로, 상기 색상 발현 시약 및 마커는 상기 제품과 함께 연소되거나 사용되기 때문에, 예를 들어 도로 테스트로부터 잠재적으로 유해한 폐기물이 축적되지 않는다. 마커의 색상이 발현된 연료 샘플을 그 소스로 반납하기 전에, 연료와 혼합가능한 산(바람직하게는 올레 산 또는 이소스테아르 산과 같은 유기 카르복실 산)을 첨가하여 다시 한 번 무색의 상태로 될 수 있다. 이런 방식으로 하면, 활성, 미반응 색상 발현제를 포함할 수 있는 "색상 발현된" 연료 첨가에 의한 최초 소스의 연료의 색상 오염이 일어나지 않을 것이다.

별법으로, 색상 발현된 연료 샘플로부터 추출 매질 속으로 색상을 띤 마커를 추출함으로써 더 잘 볼 수 있게 될 수 있다. 이것은 상기 샘플에 추출 매질로서 단지 물만을 첨가함으로써 달성될 수 있으나, 물과 상 분리 촉진제(예: 지방족 알콜, 글

리콜 또는 글리콜 에테르)의 혼합물을 사용하는 것이 선호된다. 상 분리 촉진제를 사용하면 수성 상 및 유기 상의 분리가 용이해진다. 전형적으로 상기 석유 샘플에 추출 매질을 약 1 내지 약 20 vol%의 비율로 첨가한다. 추가적으로, 다른 물질들 예를 들면 pH 완충염이 추출된(extractant) 상에 존재하여 색상을 띤 음이온 또는 마커를 안정화시킬 수 있다. 한 실시양태에서, 상기 마커를 색상 발현시키고 추출하기 위한 1 단계(one step) 방법을 제공하기 위하여 상기 추출 매질은 색상 발현 시약(예: 4급 알킬 암모늄 수산화물 화합물들)을 더 포함한다. 물론 다른 강 염기들 특히 알킬리 금속 수산화물이 사용될 수도 있다. 상기 색상 발현된 마커의 색상이 상기 석유 제품의 다른 색상을 띠는 물질에 의해 가려지게 되는 경우 또는 농도가 낮은 경우 추출을 사용하는 것이 선호된다.

화학식 I의 화합물들은 공지되었거나 상업적으로 입수가능한 출발 물질들로부터 출발하여 당업계에 일반적으로 공지된 반응 경로에 의해 제조될 수 있다. 일반적으로, 아릴 기 상에 하나 이상의 히드록시 기를 갖는 디- 또는 트리-아릴 카르비놀(또는 락톤)을 에스테르화 반응시켜서 본 발명의 에스테르 화합물을 제조한다. 화학식 I의 화합물들의 제조 방법은 이에 한정되지 않으며, 제조하기 위한 다른 방법들이 당업자들에게 용이하게 명백할 것이다.

하기 실시예들은 본 발명의 범위를 예시하기 위한 것이며 제한하기 위한 것이 아니다.

<실시예>

실시예 1

응축기가 장착된 교반되는 반응 플라스크 안에 들어있는 1500 ㎖의 크실렌 중에 346 g의 o-크레졸프탈레인을 현탁시킨다. 190 g의 부티르 산 무수물을 첨가하고, 이어서 촉매로서 2 g의 메탄 술폰 산을 첨가한다. 이어서 이 혼합물을 환류하고 o-크레졸프탈레인이 완전히 디부티레이트 에스테르로 전환될 때까지 유지하는데, 이것은 적외선 분광계 또는 크로마토그래피에 의해 결정될 수 있다. 이어서 상기 내용물들을 진공하에서 150 ℃까지 가열하여 시스템으로부터 용이하게 휘발성인 모든 물질들을 제거한다. 이것은 용매 크실렌, 미반응 부티르 산 무수물 및 상기 부티레이션의 결과로서 형성된 부티르 산을 포함한다.

본질적으로 o-크레졸프탈레인의 디부틸 에스테르로 구성된, 상기 플라스크의 비-휘발성 내용물들을 그 자신과 동일 무게의 1 옥틸 2 피롤리딘온과 2 회 혼합하고, 이어서 Aromatic® 200 용매(Aromatic®은 엑슨사의 등록 상표이다)로 더 희석하여 상기 에스테르의 20 % 용액을 제조한다. 이 조성물은 -35 ℃에서도 결정화에 대한 높은 저항성을 갖는다.

실시예 2

교반기, 온도계, 및 가열 맨틀이 장착된 2 ℓ 유리 플라스크에 100 g의 메탄 술폰 산, 120 g의 o-크레졸 및 90 g의 프탈산 무수물을 채운다. 이 혼합물을 교반하고 100 ℃까지 가열하는데, 공정 테스트를 통하여 제품의 최대 수율이 얻어진 것이 확인될 때까지 약 20 시간 동안 유지한다. 이어서 이 반응 혼합물을 800 g의 얼음 및 물 혼합물에 붓는다. 이어서 필요한 경우에는 냉각하여 온도를 50 ℃ 이하로 유지하면서 이 혼합물의 pH가 9-10이 되도록 120 g의 수산화나트륨 50 % 용액으로 알칼리화한다. o-크레졸프탈레인의 현탁액이 얻어지고, 이 생성물을 여과, 세척 및 건조시킬 수 있다. 이어서 실시예 1에 자세히 개시된 절차를 따라서 예를 들면 디-n-부티레이트 에스테르로 곧 전환된다.

별법으로는, 여과하여 o-크레졸프탈레인을 회수하는 대신에, 물에 혼합되지 않는 용매를 상기 물질의 수성 현탁액에 가할 수 있는데, 예를 들면 200 g의 Aromatic® 200이다. 이 시스템에 80 g의 나트륨 카르보네이트 및 40 g의 수산화나트륨을 가하였다. 상기 o-크레졸프탈레인은 대부분 용해되어 온도가 35 ℃에 맞추어진 진한 자주색 용액이 된다. 온도를 50 ℃ 이하로 유지하면서 210 g의 n-부티르 산 무수물을 천천히 첨가한다. 이어서 디-n-부티레이트 에스테르의 형성이 완결될 때까지 이 실험을 교반하는데, 완결 여부는 박막 크로마토그래피에 의해 결정될 수 있다. 이제 500 g의 물을 첨가하고, 상기 반응 혼합물을 분리 깔대기로 이송하기 전에 90 ℃까지 가열한다. 정치 시간 경과 후, 상기 혼합물은 2 상으로 분리된다. 아래쪽의 수성 상을 제거하여 버린다. 이어서, 제품을 포함하고 있는 위쪽의 유기 상을 열을 가하여, 바람직하게는 진공하에서 물이 전혀 없도록 건조시킨다. 이어서, 이 건조된 조성물을 제품 함량 20 % 되도록 표준화하고, 그리고 나서 여과하여 임의의 현탁되어 있는 불용성 물질을 여과하여 제거한다. 이렇게 여과된 농축액은 -10 ℃까지 양호한 빙결/해동 안정성을 갖는다. 이것은 가솔린과 완전히 혼합가능하다.

상기 농축액의 K-1 케로젠 중의 10 mg/ℓ 용액은 염기성 색상 발현제와 반응하여 선명한 푸른빛을 띤 붉은 색(파장 약 573 nm에서 최대 흡수)을 낸다.

실시예 3

Aromatic® 200 전체 무게를 기준으로 약 60 %가 1 옥틸 피롤리딘온으로 대체된 것을 제외하고 실시예 2에서와 같이 반응을 수행하였다. 이 농축액은 -35 ℃까지 내려가서도 결정화에 대한 우수한 저항성을 갖는다. 실시예 2에서 제조된 농축액과 대조적으로, 이 농축액 제품은 가솔린, 디젤 연료 및 케로젠과 모든 비율에서 자유롭게 혼합가능하다.

실시예 4

o-크레졸 시약이 등몰 양의 o-sec-부틸 페놀로 대체된 것을 제외하고 실시예 3에서 기술된 바와 같은 화학 합성법을 수행한다. 최종 농축액은 실시예 3의 농축액 보다 훨씬 안정하고, 상업용 케로젠과 같은 포화된 연료들 속에서도 완전히 가용성이다. 연료 중에서 색상이 발현되는 경우, 상기 농축액은 실시예 3에서 보다 훨씬 더 푸른 색을 띤 붉은 색(파장 약 580 nm에서 최대 흡수)을 낸다.

실시예 5

상기 o-크레졸을 m-크레졸로 대체하고, 실시예 3에서 기술된 합성 과정을 반복한다. 동등하게 안정한 에스테르 농축액을 얻는다. 이 생성물은 색상이 발현되어 자주색(파장 582 nm에서 최대 흡수)이 된다.

실시예 6

실시예 1에서처럼, 1-나프톨프탈레인의 1 gmol 당량을 크실렌 중에 현탁시키고, 시약 등급(technical grade)의 라우르산 무수물 과량과 반응시킨다. 아실화 반응이 완결되면 상기 반응 혼합물을 활성 생성물 농도가 20 % 되도록 옥틸 피롤리딘온으로 표준화한다. 생성된 혼합물은 양호한 저장 안정성을 갖는다. 케로젠 중에서 색상이 발현되는 경우, 그것은 선명한 청록색(파장 약 650 nm에서 최대 흡수)을 나타낸다.

실시예 7

상업용 등급의 혼합된 헵텐 이성질체들과 1-나프톨의 프리델-크레프츠(Friedel-Crafts) 알킬화 반응에 의해 생성된 헵틸화된 1-나프톨에서 출발하여 1-나프톨프탈레인의 동족체(analogue)를 제조한다.

헵틸나프톨프탈레인 합성 과정은 실시예 2에 자세히 기술된 방법을 따라서 진행되고, 그 생성물은 최종적으로 아세트산 무수물과 반응하여 그 자신의 디아세테이트 에스테르로 전환된다. 최종 제품은 매우 약하게 색상을 띠며, 3:2 비율의 Aromatic® 200/옥틸 피롤리딘온 혼합물 속에서 안정한 농축액을 형성한다. 이것의 발현된 색상은 선명한 청록색(파장 655 nm에서 최대 흡수)이다.

실시예 8

실시예 2에 기술된 합성 과정을 o-크레졸 대신에 167 g의 티몰(thymol)을 사용하여 반복한다. 최종 발현된 색상은 선명한 청색(파장 598 nm에서 최대 흡수)이다.

실시예 9

실시예 1에서 생성된 o-크레졸프탈레인 디부티레이트 에스테르를 1 ℓ의 디젤 연료에 4 ppm되도록 첨가한다. 이렇게 마킹된 디젤 100 ㎖를 깨끗한 유리 병에 담는다. 이 병에 2-에틸헥산올 중의 벤질트리메틸암모늄 수산화물(2 %) 용액 10 ㎖를 가한다. 바로 진한 적색이 나타나서 마커의 존재를 확인하였다. 이어서, 소량의 색상 발현된 디젤을 표준 큐벳(cuvette)에 넣고 그것의 최대 흡수 파장인 580 nm에서 분광광도계를 읽어서, 존재하는 마커의 양을 결정하였다. 이 흡광도를 이미 알고 있는 농도의 표준 흡광도와 비교하여 원래 농도가 4 ppm인 것을 확인한다.

실시예 10

4 mg의 o-크레졸프탈레인 디부티레이트 에스테르를 1 ℓ의 디젤 연료에 가하였다. 이어서, 가짜 연료를 흉내내기 위하여, 이 용액 10 ㎖를 90 ㎖의 마킹되지 않은 디젤 연료에 첨가하였다. 이어서, 2-에틸헥산올 중의 벤질트리메틸암모늄 수산화물(2 %) 10 ㎖를 가하고 바로 적색이 형성되어서 연료 샘플에 마커가 존재하는 것을 확인하였다. 이 색깔을 분광광도계에서 정량하여 마커의 농도를 0.4 ppm으로 결정하였다.

실시예 11

o-크레졸프탈레인 디부티레이트 에스테르 대신에 실시예 5로부터의 m-크레졸프탈레인을 사용하여, 실시예 10에서와 동일한 테스트를 수행하였다. 색상 발현된 마커의 색상은 발그레한 보라색이다.

실시예 12

티몰프탈레인 디부티레이트 에스테르 20 %와 용매 80 %를 포함하는 용액 1 부와 난로유(stove oil) 8 부를 혼합한다. 생성된 용액을 가정용 난방유에 90 ppm 되도록 첨가한다. 이어서 가정용 난방유 용액 100 ㎖를 2-에틸헥산올 중의 벤질트리메틸암모늄 수산화물(2 %) 10 ㎖와 잘 혼합한다. 청색이 나타나서 상기 마커 화합물의 존재를 확인하였다.

실시예 13

티몰프탈레인 디부티레이트 에스테르 10 mg을 크실렌 1 ℓ에 첨가한다. 이 용액 100 ㎖을 깨끗한 유리 병에 넣는다. 에탄올 중의 벤질트리메틸암모늄 수산화물(5 %) 10 ㎖를 가한다. 바로 청색이 나타나서 상기 마커 화합물의 존재를 확인하였다.

실시예 14

실시예 13에서 준비된 용액 10 ㎖를 가솔린 90 ㎖에 첨가한다. 에탄올 중의 벤질트리메틸암모늄 수산화물(5 %) 10 ㎖를 가한다. 바로 청색이 나타나서 상기 마커 화합물의 존재를 확인하였다.

실시예 15

실시예 4에서 제조된 화합물 2 mg을 가솔린 1 ℓ에 첨가한다. 이 용액 100 ㎖을 깨끗한 유리 병에 넣는다. 5 % 가성 소다 용액 10 ㎖를 첨가하고 그 병에 캡을 씌우고 힘차게 흔든다. 보라빛 적색을 띤 수성 층이 병의 바닥에 분리되어 나오고, 이것으로 상기 마커 화합물의 존재를 확인한다.

실시예 16

실시예 6에서 제조한 화합물 8 mg을 가솔린 1 ℓ에 첨가한다. 이 용액 50 ㎖을 깨끗한 유리 병에 넣는다. 메탄올 중의 벤질트리메틸암모늄 수산화물의 20 % 용액 1 ㎖를 상기 병에 첨가한다. 소량의 청록색 층이 병의 바닥에 분리되어 나오고, 이것으로 상기 마커의 존재를 확인한다.

실시예 17

티몰프탈레인 디부티레이트 에스테르 대신에 실시예 7에 기술된 물질을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 13에서와 같이 용액을 제조하고 테스트한다. 발현된 색상은 청록색이다.

본 발명이 이렇게 기술되었으며, 본 발명이 하기 청구범위에 정의된 본 발명의 정신과 범위를 벗어남 없이 여러가지 방식으로 변경될 수 있다는 것은 명백할 것이다.

발명의 효과

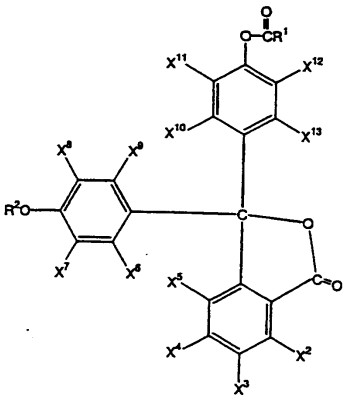
본 발명은 화학식 I의 에스테르-함유 화합물들이, 액체 석유 제품을 포함하는 유기 제품들 속에서 무색 또는 본질적으로 무색인 마커로서 작용할 수 있으며, 색상 발현 시약과 반응하면 특유한 색상을 나타내고, 액체 석유 제품들을 포함하는 유기 제품들에 양호한 용해도 및 상용성을 가지며, 그리고 색상이 발현되지 않은 상태에서 상기 마킹된 제품으로부터 추출하기 어렵다. 색상을 발현시키기 위해 사용되는 시약들은 전형적으로 취급 및 처리가 용이하다. 생성된 색상들은 연료의 색을 배경으로 하여 용이하게 보이고, 흡수 분광광도계(spectrophotometer)에 의해 쉽게 정량할 수 있도록 선택될 수 있다.

(57) 청구의 범위

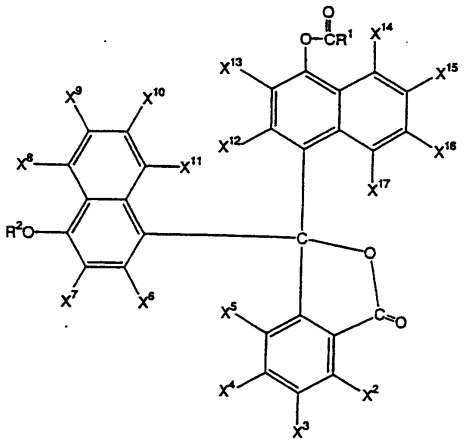
청구항 1.

a) 하기 화학식 III 또는 V의 화합물을 하나 이상 포함하는 마커(marker)를 검출가능한 수준으로 포함하는 유기 제품의 샘플에 색상 발현 시약을 첨가하여 상기 마커를 발현시키는 단계:

<화학식 III>



<화학식 V>



[여기서, R^1은 1 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기를 나타내고; R^2는 수소 원자 또는 화학식 $C(O)R^4$(여기서 R^4는 수소 원자 또는 1 내지 22 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬 기를 나타냄)의 기를 나타내고; X^2-X^{17}는 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 1 내지 6 개의 탄소 원자들을 갖는 알킬 기, 1 내지 6 개의 탄소 원자들을 갖는 알콕시 기, 히드록실 기, 시아노 기, 카르복실 산 기, 또는 카르복실 산 에스테르 기를 나타낸다]; 및

b) 상기 샘플에서 마커의 존재를 결정하는 단계

를 포함하는, 유기 제품의 확인 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 마커의 존재를 결정하는 단계가 분광광도계를 사용하여 수행되는 것인 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 마커의 존재를 결정하는 단계가 상기 마커의 농도 수준을 결정하는 것인 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 결정 단계 이전에 상기 발현된 마커를 추출하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 색상 발현 시약이 4급 알킬 암모늄 수산화물인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 유기 제품이 석유 제품인 방법.