

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 美國；2001年12月20日；60/342,638

2. _____

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 美國；2001年12月20日；60/342,638

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

技術領域

本發明通常係關於以蔥醌化合物標示石油烴類之方法以便隨後鑑別。

先前技術

美國專利第 4,755,012 號中揭示：包含 1,4,5,8-四(芳胺基)蔥醌之光線吸收濾波器。然而，此參考文獻並未建議用以標示石油烴之方法。

熟知使用具有大於 700 nm 最大吸收帶之酞花青染料作為石油標記，但是此等物質具有缺點：包括難以製備和高成本。經由本發明所解決之問題是尋求以具有大於 700 nm 最大吸收帶之化合物用以標示石油烴類之改良方法。

發明內容

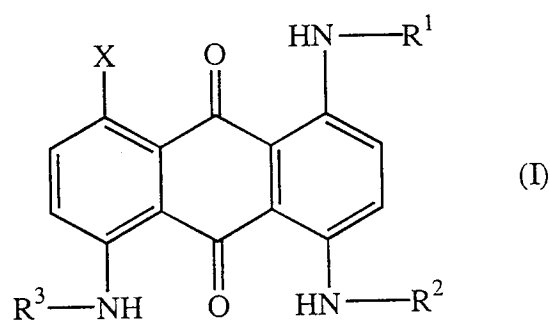
本發明係關於隱形標示液體石油烴之方法。該方法包括添加係由下列各化合物組成之群中選出之至少一種染料至液體石油烴中：1,4,5,8-四取代之蔥醌及蔥醌二聚物。(各)染料的最大吸收帶是在自 710 nm 至 850 nm 之範圍內。

實施方式

除非在其他情況指明，所有百分數是重量百分數。以百萬分之幾(“ppm”)所示之濃度係以重量/體積為基礎予以計算。術語“石油烴”係述及具有主要烴類組成之產物其係由石油(較佳潤滑油)、剎車流體、液壓流體、汽油、柴油、煤油、噴射機燃油和加熱油所衍生。“烷基”基因是具有以直線、支鏈或環狀排列之自 1 至 20 個碳原子之烴基基團。

烷基基團視需要具有一或數個雙鍵或三鍵。容許一或數個鹵代、羥基或烷氧基基團取代在烷基基團上；烷氧基基團可順次經由一或數個鹵代取代基所取代。較佳，烷基基團不具有鹵代或烷氧基取代基。“雜烷基”基團是具有至少一個碳經由 O，NR 或 S（其中 R 是氫、烷基、芳基或芳烷基）所取代之烷基基團。“芳基”基團是自芳族烴化合物所衍生之一個取代基。芳基基團具有總數自 6 至 20 個環上原子，並具有係分開或稠合之一個或數個環。“芳烷基”基團是一個“芳基”基團所取代之“烷基”基團。“雜環”基團是自具有自 5 至 20 個環上原子之雜環化合物所衍生之取代基，其至少一者是氮、氧或硫。雜環基團較佳不含硫。容許一或數個鹵代、氰基、羥基、烷基、雜烷基或烷氧基基團取代在芳基成雜環基團上，而經由一或數個鹵代基團取代在烷基、雜烷基或烷氧基基團上係屬可能。芳基和雜環基團較佳不含鹵素原子。“芳族雜環”基團是自芳族雜環化合物所衍生之雜環基團。

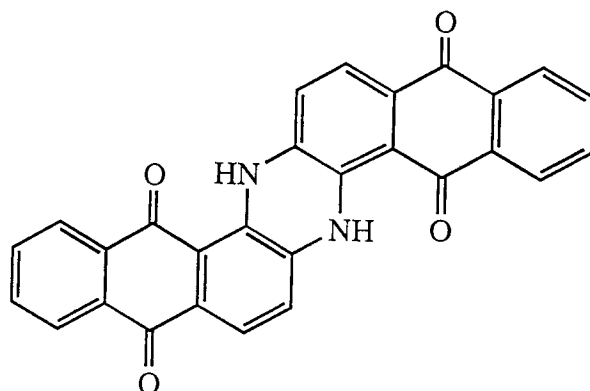
本發明的較佳具體實施例中，將具有式 (I) 之 1,4,5,8-四取代之蔥醌添加至石油烴。



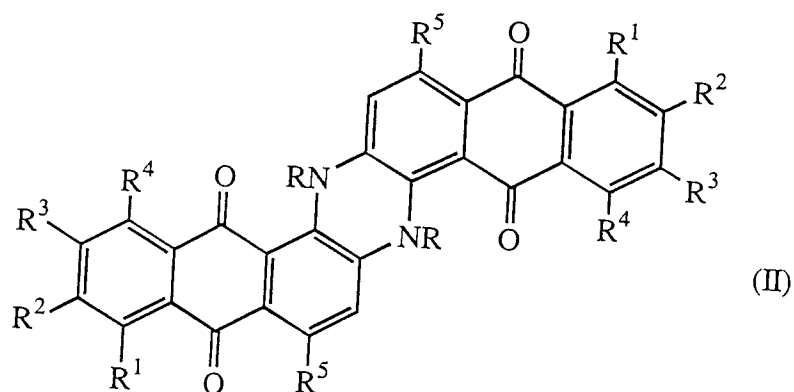
式 (I) 中，X 是 $R^4\text{NH}$ 、 NH_2 、 OH 或鹵代；而 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4

獨立是烷基、芳基、芳烷基、雜烷基或雜環。較佳，至少兩個 R^1 、 R^2 和 R^3 是芳基或芳族雜環。更佳，X 是 R^4NH 、及至少三個的 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 是芳基或芳族雜環。更佳，所有的 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 是芳基。

本發明之另外較佳具體實施例中，將係蒽醌二聚物之一種染料加至石油煙中。蒽醌二聚物包括：(i) 下列所示之具有自 710 nm 至 850 nm 的 λ_{max} 之 6,15-二氫-5,9,14,18-蒽吡四酮之經取代衍生物，

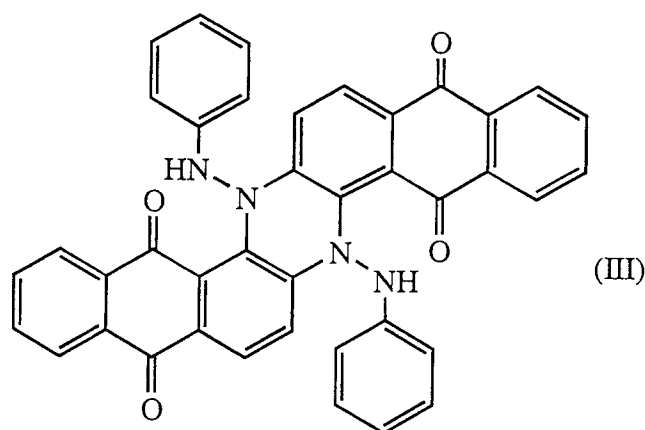


亦以商業名稱“陰丹士林”而熟知；及(ii)具有延伸之共軛和 λ_{max} 自 710 至 850 nm 之蒽醌的其他稠合二聚物。該蒽醌二聚物較佳是式 (II) 的經取代之 6,15-二氫-5,9,14,18-蒽吡四酮。



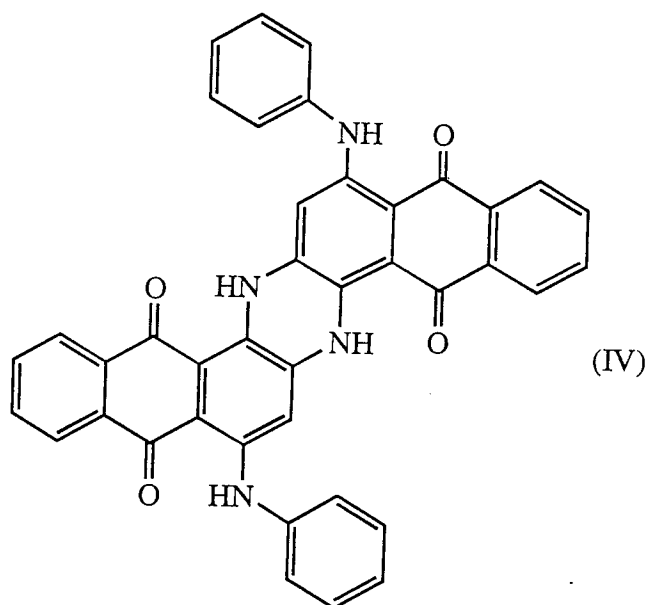
式(II)中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 獨立是氫、烷基、雜烷基或烷胺基； R^5 是氫、烷基、雜烷基、烷胺基、芳胺基或芳族-雜環-胺基；而R是氫、烷基、芳烷基或芳族-雜環-胺基；其限制條件為：R和 R^5 之一是芳胺基或芳族-雜環-胺基。 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 較佳是氫。

在一較佳具體實施例中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 是氫而R是芳胺基。較佳，R是一個氫鍵給予體芳胺基基團、例如苯(基)胺基。最佳，R是苯(基)胺基，以致使該化合物是式(III)。



此化合物具有 790 nm 之 $\lambda_{\max}$ 。

在另外較佳具體實施例中，R、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 是氫；而 R^5 是苯(基)胺基，以致使該化合物具有式(IV)。



此化合物是 6,15-二氫-8,17-雙(苯(基)胺基)-5,9,14,18-蔥吩四酮，商業上以 C.I. 還原染料綠 6 及蔥醌還原染料綠 RC 之商業名稱市售。

較佳，經添加至石油煙之每種染料的數量是至少 0.01 ppm、更佳至少 0.02 ppm 而最佳至少 0.03 ppm。每種染料之數量較佳係少於 10 ppm，更佳少於 2 ppm 而最佳少於 1 ppm。較佳，該項標示是不可見，即：經由簡單目視觀察所標示之煙類不能偵檢染料。經使用於本發明方法中之染料具有範圍自 720 nm 至 850 nm 中之最大吸收帶，更佳自 720 nm 至 810 nm 而最佳自 730 nm 至 800 nm。較佳，將具有不同波長之最大吸收帶之至少兩種染料添加至石油煙。較佳，將染料經由暴露已標示之煙至電磁輻射(其具有含有染料的最大吸收之該部份光譜中之波長)及檢測光的吸收予以檢測。最好：該檢測設備能計算染料濃度和經標示之煙類中濃度比率。當染料以至少 0.01 ppm 之含量存在時，該項

技藝中所熟知之一般分光光度計能檢測本發明方法中所使用之染料。最好使用美國專利案 5,225,679 號中所述之檢測器，特別是由賓州，費城 Rohm & Haas 公司市售之 Spec TraceTM 分析儀。此等分析儀使用以染料的吸收光譜為基準所選擇之濾波器，並使用經由多重線性回歸分析方法來進行信號的化學計分析而降低信號對雜訊比。

當該檢測方法不包括實施任何化學處理經標示之煙時，則在試驗後，可將樣品回送至其來源處，不必須處理和處置危險化學品。舉例而言，當染料簡單經由利用經標示煙的一種樣品測量光吸收予以檢測時就是此種情況。

本發明的一具體實施例中，將染料調配入一種溶劑中來便利其添加至液體煙。適合四取代之蔥醌的較佳溶劑是 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基伸丙基脲、硝基苯、甲苯、和 N,N-二甲基甲醯胺。較佳，染料係以自 0.1% 至 10% 之濃度存在於溶劑中。

實例

實例 1：合成 1,4,5,8-四(苯(基)胺基)蔥醌

將 10.87 克之 1,4,5,8-四氯蔥醌、50 克之苯胺、13.4 克之乙酸鉀、1.24 克之硫酸銅和 3.41 克之苄醇的混合物在氮氣下加熱至 130°C 並維持在此溫度歷 6.5 小時，接著在 170°C 下另外維持歷 6 小時。將反應混合物冷卻至周圍溫度並濾出沉澱而產生黑色固體粒子。將粗產物自甲苯中再結晶產生 6.0 克之深綠色結晶物質(>95% 純度具有經由質子 NMR 所證實之結構係所需要之產物：1,4,5,8-四(苯胺基)蔥醌。此

肆、中文發明摘要

本發明係關於隱形標示液體石油烴之方法。該方法包括添加係由下列各化合物組成之群中選出之至少一種染料至液體石油烴中：1,4,5,8-四取代之蒽醌及蒽醌二聚物。(各)染料的最大吸收帶是在自 710 nm (奈米)至 850 nm 之範圍內。

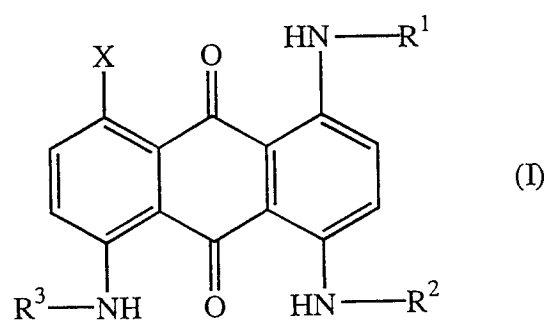
伍、英文發明摘要

method for invisibly marking a liquid petroleum hydrocarbon. The method comprises adding to the liquid petroleum hydrocarbon at least one dye selected from the group consisting of 1,4,5,8-tetrasubstituted anthraquinones and anthraquinone dimers. The absorption maximum of the dye(s) is in the range from 710 nm to 850 nm.

陸、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



94年 8月 / 日修(免)正替換頁

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：91135683 ※IPC分類：C09B67/00 (2006.01)※申請日期：91.12.10

壹、發明名稱

(中文) 以蒽醌化物標示煙類之方法(英文) METHOD FOR MARKING HYDROCARBONS WITH ANTHRAQUINONES貳、發明人(共2人)發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)姓名：(中文) 金姆 珊 荷(英文) KIM SANG HO住居所地址：(中文) 美國賓州利奇玻羅市傑森斯道64號(英文) 64 JASONS WAY, RICHBORO PA 18954, U.S.A.國籍：(中文) 美國(英文) U.S.A.參、申請人(共1人)申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)姓名或名稱：(中文) 羅門哈斯公司(英文) ROHM AND HAAS COMPANY住居所或營業所地址：(中文) 美國·賓州19106-2399·費城·獨立大道西區
100號(英文) 100 Independence Mall West, Philadelphia,
Pennsylvania 19106-2399, U.S.A.國籍：(中文) 美國(英文) U.S.A.代表人：(中文) 愛德樂 馬可 S(英文) ADLER, MARC S.

發明人 2

姓名：(中文) 陳于民

(英文) YU-MIN CHEN

住居所地址：(中文) 美國麻州貝爾蒙市沙耶路19號

(英文) 19 THAYER ROAD, BELMONT, MA 02478, U.S.A.

國籍：(中文) 美國

(英文) U.S.A.

物質在甲苯中具有在 750 nm 波長時之最大吸收帶 ($\lambda_{\max}$)。
測定莫耳消光係數 (ϵ) 是 $\sim 30,500$ 。

實例 2：合成 1,4,5,8-四(4-正丁基苯胺基)蒽醌

容許 10.87 克之 1,4,5,8-四氯蒽醌和 95 克之 4-正-丁基苯胺的混合物在 190°C 下反應歷 12 小時。然後將反應混合物冷卻至 70°C 並用等數量的乙醇稀釋。於靜置及更進一步冷卻至周圍溫度時，形成一些沉澱。將混合物過濾、洗滌並自二甲苯/異丙醇中再結晶而產生 6.6 克之深綠色結晶物質 (>95%) 純度，具有經由質子 NMR 所證實之結構係所需要之產物：1,4,5,8-四(4-正-丁基苯胺基)蒽醌。此物質在甲苯中具有在 762 nm 波長時之最大吸收帶 ($\lambda_{\max}$)，測定莫耳消光係數 (ϵ) 是 $\sim 36,900$ 。

實例 3：檢測石油煙中之染料

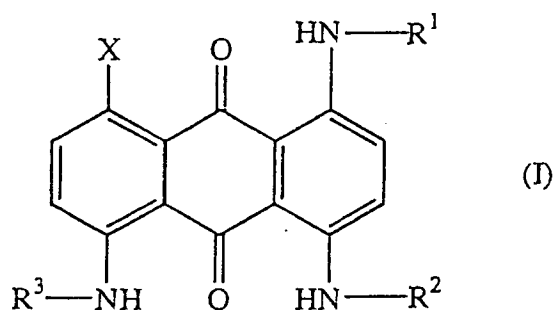
製備 1,4,5,8-四(苯胺基)蒽醌 (TPAAQ) 在不同濃度之甲苯、德士古TM柴油燃料和美孚TM普通汽油中的溶液並使用實驗室分光光度計進行分析。結果列於下表中，將預期和實際讀數以關於 1 mg/L 讀數的百分數表示。

表

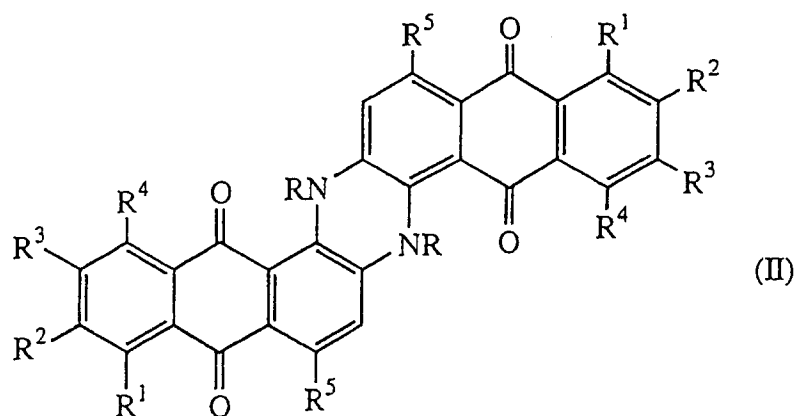
濃度 mg/L	預期讀數	實際讀數
二甲苯中之TPAAQ		
2.045	204	208
1.063	106	105
0.983	98	98
0.703	70	71
0.402	40	40
0.073	7	8
0.035	4	3
德士古™柴油燃料中之TPAAQ		
1.35	135	135
1.09	109	109
0.84	84	85
0.58	58	56
0.33	33	33
0.05	5	4
美孚™普通汽油中之TPAAQ		
1.335	133	134
0.934	93	92
0.565	56	57
0.389	39	38
0.059	6	5
0.048	5	5

(94 年 11 月 21 日)

1. 一種用於隱形標示液體石油煙之方法，該方法包括添加係由下列各化合物組成之群中選出之至少一種染料至液體石油煙中：式(I)之 1,4,5,8-四取代蒽醌及式(II)之蒽醌二聚物；



其中 X 是 R^4NH 、 NH_2 、 OH 或鹵基；而 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 獨立地是烷基、芳基、芳烷基、雜烷基或雜環；



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 獨立地是氫、烷基、雜烷基或烷胺基； R^5 是氫、烷基、雜烷基、烷胺基、芳胺基或芳族-雜環-胺基；而 R 是氫、烷基、芳胺基或芳族-雜環

-胺基；其限制條件為：R 和 R^5 之至少一者是芳胺基或芳族-雜環-胺基；

其中該至少一種染料具有範圍自 710 nm 至 850 nm 之最大吸收帶，且各染料係以少於 2 ppm 之量存在。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該液體石油烴係由下列各物組成之群中選出：潤滑油、剎車流體、液壓流體、汽油、柴油燃料、煤油、噴射機燃油和加熱油。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中之染料為式(I)之 1,4,5,8-四取代之蔥醌，其中，X 是 R^4NH 、而 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的至少三個是芳基或芳族雜環；該染料係不需實施任何化學處理液體石油烴予以檢測。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中之染料為式(II)之蔥醌二聚物，其中，R、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 是氫； R^5 是芳胺基；該染料係不需實施任何化學處理液體石油烴予以檢測。
5. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該液體石油烴係由下列各物組成之群中選出：潤滑油、剎車流體及液壓流體。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該液體石油烴係潤滑油。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該染料係藉由測量潤滑油樣本之光吸收而檢測。