

Даний винахід відноситься до безбарвних або практично безбарвних сполук, які доцільно використовувати для маркування або мічення всіляких продуктів, таких, наприклад, як пальне легких сортів або розчинники, а також до композицій і способів, зв'язаних з їх одержанням і використанням.

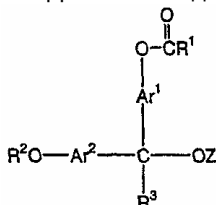
Маркер (внутрішній стандарт) являє собою речовину, що може бути використана для мічення продуктів, як правило, легких сортів пального, з метою наступного виявлення. Маркер нормально розчиняється в рідині, яка підлягає ідентифікації, а потім послідовно виявляється шляхом проведення простого фізичного або хімічного тесту на присутність міченої рідини. Маркери іноді використовуються урядом з метою забезпечення гарантії того, що відповідний податок на той або інший сорт пального був сплачений. Нафтові компанії також маркують свої продукти, що допомагає їм ідентифікувати тих, хто розбавив або змінив склад їхніх продуктів. Ці компанії часто несуть великі витрати для того, щоб бути упевненими в тім, що їхні високосортні нафтопродукти відповідають визначеним технічним умовам, наприклад, у відношенні летючості й октанового числа, а також щоб забезпечити свої нафтопродукти ефективними пакетами добавок, що містять поверхнево-активні речовини й інші компоненти. Споживачі покладаються на назву продукту і знаки якості, щоб бути упевненими в тім, що продукт, що купується, має належну якість.

У несумлінних бензинових дилерів є можливість збільшувати свої доходи шляхом продажу гіршого по якості продукту за ціною, яку споживачі готові заплатити за високоякісний маркований або постачений знаком якості продукт. Більш високі доходи можуть бути отримані шляхом простого розбавлення високосортного продукту продуктом гіршої якості. Контролювати дилерів, що замінюють один продукт на інший або підмішують до високосортних продуктів продукти гіршої якості, дуже важко, особливо це стосується бензину, тому що підмішані продукти можуть виявити присутність кожного компонента у високосортних продуктах тільки при проведенні якісного аналізу. Ключові інгредієнти високосортних продуктів присутні, як правило, у таких малих кількостях, що проведення кількісного аналізу з метою виявлення розбавлення є важким, тривалим і дорогим процесом.

У попередній практиці були запропоновані маркерні системи для пального й інших нафтопродуктів, однак існували всілякі недоліки, що перешкоджали їх ефективному використанню. Багато маркерів, наприклад, згодом утрачають свій колір, що робить їх занадто важкодоступними для виявлення після збереження. Крім того, часто трапляється, що з реагентами, використовуваними для прояву кольору маркера, незручно працювати, або ж з ними виникають проблеми розміщення. Більш того, деякі агенти, що маркують, сумісні з водою. Це приводить до того, що маркери утрачають свою ефективність, коли їхнє збереження здійснюється в баках, у яких знаходиться деяка кількість води, особливо лужної води з рН до 10. Деякі вже існуючі маркери привносять колір у нафтопродукти, які маркуються ними, що небажано вказує на їхню присутність у нафтопродукті, і затемнюють кольори інших добавок, що в деяких випадках порушує урядові розпорядження.

Через викладене вище, було б бажано створити сполуку, яку було б доцільно використовувати як маркер і яка мала би високий коефіцієнт розчинення в продуктах на органічній основі, особливо в нафтопродуктах, або високий ступінь сумісності з ними. Крім того, такий маркер повинний мати підвищений ступінь опірності до спроб його виділення або видалення несумлінними агентами в справах продажу або роздрібними торговцями. Маркери повинні також мати значно меншу інтенсивність фарбування, коли вони знаходяться в не проявленому стані, ніж багато вже існуючих маркерних речовин, і, таким чином, не привносити видимий колір у пальне, що маркується ними.

Даний винахід відноситься до сполук, представлених формулою I:



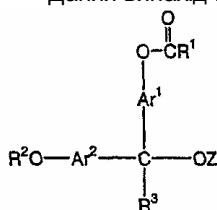
де Ar^1 і Ar^2 кожний окремо представляють заміщену або незаміщену феніленову групу або заміщену або незаміщену нафтиленову групу; R^1 представляє алкільну групу з нерозгалуженим або розгалуженим ланцюгом, яка має від 1 до 22 атомів вуглецю; R^2 представляє атом водню або групу формули $\text{C}(\text{O})\text{R}^4$, де R^4 - атом водню або алкільна група з нерозгалуженим або розгалуженим ланцюгом, яка має від 1 до 22 атомів вуглецю; R^3 представляє атом водню, алкільну групу з нерозгалуженим або розгалуженим ланцюгом, яка має від 1 до 12 атомів вуглецю, алкоксильну групу з нерозгалуженим або розгалуженим ланцюгом, яка має від 1 до 12 атомів вуглецю, гідроксильну групу, заміщену або незаміщену фенільну групу або заміщену або незаміщену нафтильну групу; а Z представляє атом водню або групу атомів, яка приєднується до Ar^2 або R^3 з утворенням лактонного кільця. Винахід відноситься також до розчину, що містить одну або більше цих сполук, розчинених у розчиннику.

Інший аспект даного винаходу відноситься до використання сполук формули I при створенні маркованої композиції. Маркована композиція являє собою органічний продукт, наприклад, нафтопродукт або органічний розчинник, і кількість маркера, що виявляється, який містить щонайменше одну сполуку формули I. Ці марковані композиції можуть бути ідентифіковані шляхом додавання агента, що проявляє, до узятого в них зразку. Відповідно до одного з варіантів здійснення винаходу нафтопродукт може бути ідентифікований шляхом додавання до нього агента, що проявляє, і наступного екстрагування проявленого маркера в екстракційному середовищі.

Даний винахід заснований на відкритті того факту, що сполуки формули (I), які містять складні ефіри, можуть служити як маркери, що безбарвні або по суті безбарвні в органічних продуктах, включаючи рідкі нафтопродукти, забезпечують одержання виразного кольору при введенні в реакцію з реагентом, що проявляє, мають добрі характеристики розчинності і сумісності з органічними продуктами, включаючи рідкі нафтопродукти, і важко піддаються виділенню з маркованого продукту в не проявленому стані. Робота з

реагентами, використовуваними для прояву кольору, і їхнє розміщення, як правило, не викликає труднощів. Одержувані кольори можуть бути підібрані з можливістю їхнього неважкого розрізнення на тлі основного кольору пального і з можливістю проведення нескладного кількісного аналізу методом абсорбційної спектрофотометрії.

Даний винахід відноситься до сполук формули I:



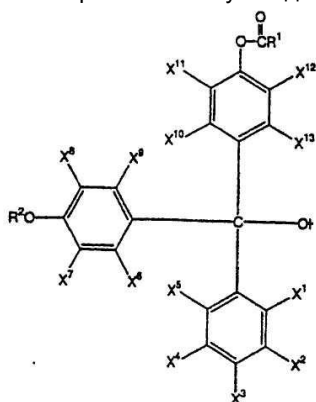
де Ar^1 і Ar^2 кожний окремо представляє заміщену або незаміщену феніленову групу або заміщену або незаміщену нафтиленову групу. У тім розумінні, у якому цей термін використовується в даному описі, замісник означає будь-яку групу, здатну приєднуватися до фенільного або нафтильного кільця, яке не іонізується або яким-небудь іншим шляхом не вступає в хімічну реакцію в присутності лужного водяного розчину, що має рН від 7 до 13. Як правило, такі замісники включають алкіл, галоген, гідроксил, алкокси, ціано, карбонові кислоти і їх складні ефіри. Складова $OC(O)R^1$ на Ar^1 знаходиться в положенні 4, що переважно з погляду легкості одержання сполук і ступеня фарбування, що досягається, і інтенсивності. R^1 представляє алкільну групу з нерозгалуженим або розгалуженим ланцюгом, яка має від 1 до 22 атомів вуглецю, як правило, від 1 до 12 атомів вуглецю, переважно від 1 до 8 атомів вуглецю. Приклади алкільних груп можуть включати метил, етил, n-пропіл, i-пропіл, n-бутил, i-бутил, втор-бутил, n-пентил і їх ізомери, однак вони не обмежуються вище згаданими групами.

Складова OR^2 переважно знаходиться в положенні 4 або положенні 2, а більш переважно в положенні 4. R^2 представляє атом водню або переважно групу формули $C(O)R^4$, де R^4 - атом водню або алкільна група з нерозгалуженим або розгалуженим ланцюгом, яка має від 1 до 22 атомів вуглецю, як правило, від 1 до 12 атомів вуглецю, і переважно від 1 до 8 атомів вуглецю. Такі сполуки на основі складних ефірів двоосновних кислот мають чудові характеристики розчинності і стійкості в органічних середовищах, наприклад, у нафтопродуктах, у порівнянні з їх не перетвореними в складні ефіри аналогами. Вони також демонструють добрі кольороутворюючі якості, що більш докладно описано нижче. Алкільні групи R^1 і R^4 можуть бути однаковими або різними, однак, як правило, вони однакові, що обумовлено легкістю і простотою здійснення процесу відповідного синтезу. Складні ефіри також більш стійкі до спроб їх необоротного видалення з нафтопродукту в порівнянні з їх не перетвореними в складні ефіри аналогами.

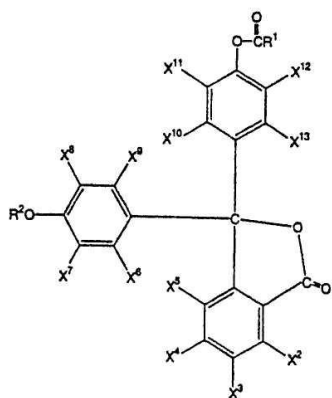
R^3 представляє атом водню, алкільну групу з нерозгалуженим або розгалуженим ланцюгом, яка має від 1 до 12 атомів вуглецю, більш переважно від 1 до 8 атомів вуглецю, алкоксильну групу з нерозгалуженим або розгалуженим ланцюгом, яка має від 1 до 12 атомів вуглецю, гідроксильну або групу заміщену або незаміщену фенільну групу або нафтильну групу. Приклади алкільної групи включають метил, етил, n-пропіл, i-пропіл, n-бутил, i-бутил, втор-бутил, n-пентил і їх ізомери, однак вони не обмежуються згаданими вище групами. Замісники для фенільної і нафтильної груп є такими, як це визначено вище, і включають алкіл, галоген, гідроксил, алкокси, ціано, карбонові кислоти і їх складні ефіри.

Z представляє атом водню або, що більш переважно, групу атомів, яка, будучи приєднаною до Ar^2 або R^3 , утворює лактонне кільце. Наприклад, попередник лактонної кільцевої форми має Z як водень і R^3 як фенільну або нафтильну групу, яка має групу карбонової кислоти в положенні 2. Нормально ця сполука швидко або миттєво завершує реакцію утворення циклу між карбоною кислотою і OH з утворенням п'ятичленного лактонного кільця (причому в ході цього процесу вивільняється вода). Відповідно до цього Z перетворюється, так би мовити, з атома водню в групу атомів, яка замикає лактонне кільце.

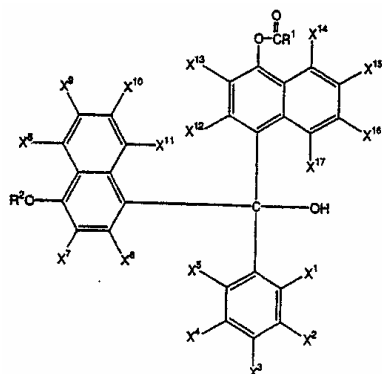
Переважні сполуки відповідно до даного винаходу представлені формулами II-V:



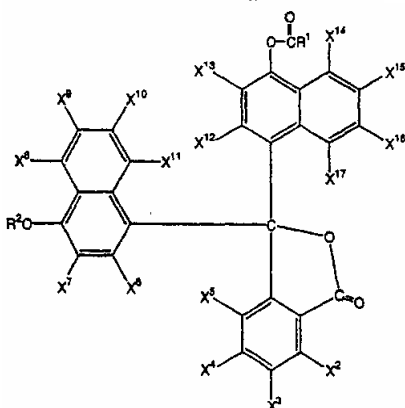
II



III

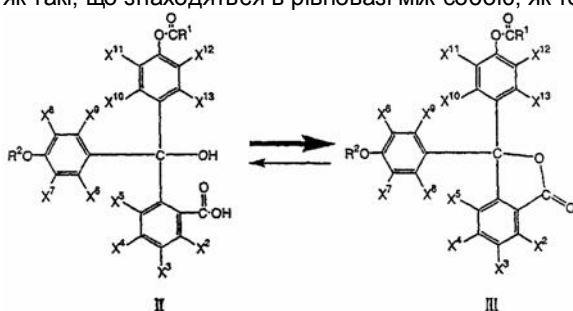


IV



V

R^1 і R^2 мають те ж значення, як це визначено вище, а X^1 представляє атом водню або, що більш переважно, групу карбонової кислоти. X^2 - X^{17} незалежно представляють атом водню, атом галогену, алкілну групу, яка має від 1 до 6 атомів вуглецю, алкоксильну групу, яка має від 1 до 6 атомів вуглецю, гідроксильну групу, ціаногрупу, групу карбонової кислоти і групу складних ефірів карбонових кислот. Переважно X^2 - X^{17} вибрані з атома водню, атома галогену, алкільної групи, яка має від 1 до 6 атомів вуглецю, більш конкретно, метилу або етилу, і складного ефіру карбонової кислоти, який має від 1 до 12 атомів вуглецю, більш переважно від 1 до 8 атомів вуглецю. Особливо переважно, щоб у сполук, представлених формулами II і III, X^7 і X^{11} були представлені не атомами водню, а одним з вище згаданих замісників. У тих випадках, коли сполуки призначені для маркування пального і, отже, для спалювання разом з ним, необхідно, як правило, уникати галогенних замісників з причин, пов'язаних з охороною навколишнього середовища і вимог до викидів. Варто розуміти, що, коли X^1 представляє групу карбонової кислоти, наведені вище формули II і III можна представити як такі, що знаходяться в рівновазі між собою, як то приведено нижче:



II

III

Відповідно такий же взаємозв'язок існує між формулами (IV) і (V). У більшості випадків найбільш переважним є, як правило, утворення лактонних форм (III і V). Лактони мають перевагу в тім, що вони збільшують опірність до необоротного видалення маркерів і зводять до мінімуму загальне фарбування

непроявлених речовин.

Дані сполуки формули I, як правило, безбарвні або по суті безбарвні до їхнього прояву агентами, що проявляють. Після прояву сполуки формули I, перетворюються в пофарбовану аніонну форму. Передбачається, наприклад, що в процесі прояву складноефірна група $\text{OC}(\text{O})\text{R}^1$ на Ar^1 (або $\text{OC}(\text{O})\text{R}^4$ на Ar^2 і т.д.) гідролізується основою проявника, а потім іонізується з утворенням оксіаніонної групи (O^-). Присутність такого аніона змушує сполуку давати інтенсивний колір. Крім того, у результаті видалення складноефірної складової й утворення зарядженого іона сполука стає набагато більш розчинною у воді. Це означає, що, якщо сполука формули I не легко виділяється з органічного середовища, наприклад, нафтопродукту, те проявлена форма сполуки формули I є легко виділюваною. Це дозволяє видаляти проявлену сполуку з продукту без порушення кольору і/або необхідності проведення додаткового кількісного аналізу у відношенні концентрації маркера.

У переважних варіантах здійснення винаходу застосовуються сполуки формул II-V на основі складних ефірів двоосновних кислот, почасти через зручність і швидкість здійснення процесу прояву. Деякі відомі з попереднього рівня техніки маркери, що проявляються, вимагали дуже точного контролю типу і кількості проявника. Наприклад, деякі маркери схильні до не прояву, коли утворення іонів протікає повільно або вимагає вкрай надлишкових кількостей основи для формування кольору. У деяких випадках може мати місце перепрояв з утворенням подвійного аніона, що зменшує кольороутворення. Однак сполуки формул IV і V і сполуки формул II і III, де X^7 і X^{11} не є атомами водню, зводять до мінімуму цей ефект. Передбачається, що, якщо одна складноефірна група гідролізується й іонізується з утворенням могутнього електронного донора, то інша складноефірна група гідролізується, а потім утворює атом карбонільного кисню як електронний акцептор: оксіаніон і кетон у взаємодії утворюють видимий колір. Крім того, передбачається, що розкриття й іонізація лактонної групи, у тих випадках, коли вона присутня, передують гідролізу складноефірних груп і формуванню кольору.

Сполуки формули I можуть бути використані як маркери в органічних продуктах, як правило, у нафтопродуктах і в інших органічних розчинниках, як засіб ідентифікації нафтопродукту або розчинника шляхом прояву кольору. До нафтопродуктів відносяться, наприклад, пальне, мастила і консистентні мастила, а до зазначених інших органічних розчинників відносяться ксилол, толуол, ізооктан і метилхлорид, хоча винахід не обмежується ними. Прикладами рідких нафтопродуктів, що можуть маркіруватися в результаті використання даного винаходу, є бензин, дизельне паливо, мазут, гас і освітлювальне масло. Переважним нафтопродуктом є дизельне паливо, що складається, головним чином, з нерозгалужених, розгалужених або циклічних алканів. Таким чином, кожна зі сполук формули I або їхня комбінація може бути використана як маркер продукту. Маркери, тобто сполуки, запропоновані відповідно до даного винаходу, можуть бути успішно використані в комбінації один з одним або з іншими маркерами, включаючи флуоресцентні маркери. Використання двох або більше маркерів дозволяє застосовувати безліч різноманітних кольорів і створювати унікальні маркерні композиції шляхом простого варіювання відносних концентрацій кожного маркера. Суміші з різними відносними концентраціями можуть, таким чином, поставлятися на ринок і продаватися як визначений вид продуктів, навіть якщо варіюються тільки відносні кількості, а не ідентифікаційні ознаки використовуваних маркерів.

Маркерні сполуки можуть додаватися в нафтопродукт або у розчинник у сухій формі у виді порошку або кристалів або як рідкий розчин концентрату. З погляду зручності роботи переважно використовувати рідкі форми. З метою одержання рідкого розчину концентрату, що містить маркер, маркер розчиняють у щонайменше еквівалентній масі органічного розчинника або розбавляють ним з утворенням безводного розчину, що має високий коефіцієнт розчинення в нафтопродуктах. Прийнятні розчинники для використання з рідкими нафтопродуктами включають ароматичні й апротонні розчинники. Так, наприклад, прийнятними для використання є такі розчинники, як ароматичні вуглеводні, що включають алкілбензоли, наприклад, ксилол, і нафталіни, а також ароматичні спирти, що включають бензиловий спирт і ароматичні заміщені алканоли, наприклад, фенолглікольєфір. Апротонні розчинники включають формамід, N,N-диметилформамід, N,N-диметилацетамід, 1-метилпіролідінон, 1-октилпіролідінон, 1-додecilпіролідінон і т.п. Розчинник на основі 1-октилпіролідінону є особливо переважним апротонним розчинником. Ці розчинники можуть бути використані окремо або, що більш доцільно, у вигляді сумішей. Відповідно до одного з варіантів здійснення винаходу така суміш являє собою суміш ароматичного розчинника або розчинників з апротонним розчинником або розчинниками при масовому співвідношенні частин від 99:1 до 1:99, більш переважно від 25:75 до 75:25. Будучи об'єднаними з відповідними розчинниками, маркери, запропоновані відповідно до даного винаходу, утворюють стійкі рідкі композиції, що швидко розчиняються в нафтопродукті. Здатність маркерних сполук бути стійкими вільно текучими рідинами робить їх набагато більш привабливими для нафтової промисловості, ніж сухі або тверді продукти, у першу чергу, через більш зручну роботу з рідинами. Сухі або тверді форми можуть, однак, бути використані безпосередньо.

Так, наприклад, рідкий розчин концентрату може, як правило, містити приблизно від 5 до 50% (масова частка) маркера в органічному розчиннику. Переважні межі вмісту маркера для розчину складають від 10 до 50%, більш переважно від 10 до 35%, як правило, від 15 до 15% від загальної маси маркерів. Як було згадано вище, до числа прийнятних розчинників відносяться як окремі апротонні розчинники, так і їх суміші. Кількість апротонних розчинників, які включаються в розчин, залежить від кількості маркера, що додається, хімічної структури маркера, в'язкості розчину, відносної вартості використовуваного апротонного розчинника, а також від інших факторів, відомих у даній області техніки. Вибір ароматичних розчинників або співрозчинників, використовуваних у конкретному рідкому розчині концентрату, повинний ґрунтуватися на виді нафтопродукту, що підлягає маркіруванню. Наприклад, для маркірування бензинових продуктів повинний бути обраний більш летючий розчинник, а для маркірування й ідентифікації дизельного палива або нафтопродукту комунально-побутового призначення в рідких розчинах концентрату повинний використовуватися менш летючий розчинник.

Типовий рідкий концентрат містить від 10 до 35% маркерної сполуки формули I, від 0 до 40% апротонного

розчинника, інше - ароматичний розчинник. Відповідно до одного з варіантів здійснення винаходу рідкий концентрат містить від 15 до 25% маркерної сполуки формули I, від 20 до 40% апротонного розчинника і від 45 до 65% ароматичного розчинника.

Маркер додається в органічний продукт, який підлягає маркіруванню або міченню, у кількості, що виявляється. "Кількість, що виявляється," маркера - це кількість, що дозволяє знайти проявлений маркер візуальним спостереженням, спектроскопічною апаратурою або методом рідинної хроматографії або в маркірованому органічному продукті, або у водяному екстракційному середовищі. Спектрофотометричні розгортки, одержувані, як правило, у видимому діапазоні, можуть інтерпретуватися звичайним методом - спектральна поглинальна здатність/коефіцієнт пропущення. Однак у тих випадках, коли є присутнім істотний фоновий колір розчинника, результати переважно інтерпретуються другим похідним методом. Як правило, кількість маркера, який присутній в органічному продукті, коливається в межах від щонайменше приблизно 0,05 до 50 частин на мільйон, більш переважно від 0,1 до 10 частин на мільйон, а найбільш переважно на рівні від 0,5 до 5 частин на мільйон.

Оскільки маркери безбарвні або по суті безбарвні і розчинні в органічних продуктах, їхня присутність виявляється шляхом уведення їх у реакцію з проявником або реагентом, що проявляє. Придатним для використання в даному винаході реагентом, що проявляє, є сполука, що служить донором електронів, наприклад, основа, переважно сильна основа, наприклад, гідроксид лужного металу, або, що найбільш переважно, гідроксид четвертинного алкіламонію. Реагент, що проявляє, звичайно додається в зразок маркірованого продукту для того, щоб створити концентрацію, рівну щонайменше 10 частин на мільйон, більш переважно від 100 до 1000 частин на мільйон, а найбільше переважно від 200 до 600 частин на мільйон. Присутні в маркірованому продукті речовини, що мають здатність вступати в реакцію з основою, наприклад, кислоти, можуть скласти конкуренцію реагенту, що проявляє, і, отже, може виникнути необхідність у додаванні більшшої кількості реагенту, що проявляє.

Реагент, що проявляє, переважно піддається розчиненню в розчиннику, який здатний змішуватися з маркірованим зразком, з метою одержання композиції, що проявляє. Масова частка реагенту, що проявляє, у проявнику складає, як правило, 1-10%, більш переважно 2-5%. Об'ємна частка проявника, що додається до зразка, складає переважно від 1/1000 до 1/2, а більш переважно від 1/20 до 1/5. Композиція, що проявляє, може додатково містити буфер, що сприяє керуванню режимом прояву й особливо виключенню імовірності перепрояву.

Після додавання реагенту, що проявляє, зразок піддається перевірці на предмет визначення присутності в ньому проявленого маркера. Ця перевірка може бути здійснена візуально неозброєним оком або з використанням відповідної апаратури, наприклад, абсорбційних спектрофотометрів, що працюють в ультрафіолетовій, видимій або інфрачервоній області спектра, або методом рідинної хроматографії. Визначення може бути якісним або кількісним, причому останнє дозволяє знайти факт розбавлення маркірованого продукту. Крім того, оскільки маркери, запропоновані відповідно до даного винаходу, утворюють водорозчинні аніони в результаті реакції з реагентом, що проявляє, такі маркери можуть концентруватися у водяному екстракційному середовищі.

За умови, що потрібно одержання тільки якісної вказівки на присутність маркера, уже пофарбований "проявлений" зразок пального може бути повернений у своє первісне джерело. Таким чином, реагент, що проявляє, і маркер спалюються або витрачаються разом із продуктом, завдяки чому виключається необхідність збереження потенційно шкідливих відходів, наприклад, після проведення тесту на узбіччі дороги. Перед поверненням зразка пального з проявленим маркером у своє первісне джерело маркеру може бути повернений безбарвний стан шляхом додавання кислоти, здатної змішуватися з палим, переважно олеїнової або ізостеаринової кислоти. Таким чином, пальне в первісному джерелі не буде забруднено кольором у результаті додавання до нього "проявленого" пального, яке може містити активний проявник, який не прореагував.

Відповідно до іншого варіанта здійснення винаходу пофарбований маркер може бути зроблений більш видимим шляхом екстрагування з проявленого зразка пального в екстракційному середовищі. Це може бути здійснено шляхом додавання до зразка тільки лише води як екстракційного середовища, однак використання сумішей води з агентами, що прискорюють процес поділу фаз, наприклад, аліфатичними спиртами, гліколями або гліколевыми ефірами, є більш переважним. Використання агентів, що прискорюють процес поділу фаз, забезпечує більш легкий поділ водяної й органічної фаз. Як правило, об'ємна частка екстракційного середовища, що додається до зразка нафтопродукту, складає приблизно від 1 до 20%. Крім того, у фазі екстрагента можуть бути присутніми інші речовини, наприклад, рН-буферні солі, для стабілізації пофарбованого аніона або маркера. Відповідно до одного з варіантів здійснення винаходу екстракційне середовище додатково містить реагент, що проявляє, наприклад, сполуки на основі гідроксидів четвертинного алкіламонію, що дозволяє здійснити одноетапний спосіб прояву й екстрагування маркера. Звичайно, можуть бути використані й інші сильні основи, зокрема гідроксиди лужних металів. До екстракції слід переважно удаватися в тих випадках, коли колір проявленого маркера затемнюється іншими агентами, що офарблюють, у нафтопродукті або коли концентрація низька.

Сполуки формули I можуть бути отримані у відповідності зі схемами реакції, відомими в даній області техніки, з використанням відомих або комерційно доступних вихідних матеріалів. Для одержання складноєфірних сполук, запропонованих відповідно до даного винаходу, етерифікації піддається, як правило, ди- або триарилкарбінол (або лактон), що має щонайменше одну гідроксильну групу або арильну групу. Одержання сполук формули I не обмежується описаним вище способом, і для фахівця в даній області техніки очевидні й інші способи їх одержання.

Приведені нижче приклади служать для ілюстрації винаходу і ні в якій мірі не обмежують його обсяг.

Приклад 1

У 1500мл ксилолу, що знаходиться в реакційній колбі, оснащеній конденсатором, суспендують 346г о-крезолфталейну. Додають спочатку 190г масляного ангідриду, а потім 2г метансульфонової кислоти як

каталізатор.

Потім суміш піддають дефлегмації і залишають до повного перетворення о-крезолфталейну в його складний дибутиратефір, що може бути визначено методом інфрачервоної спектроскопії або методом хроматографії. Потім вміст поміщають у вакуум і нагрівають до 150°C з метою видалення всіх швидко летючих фракцій із системи. Останні включають ксилол розчинника, масляний ангідрид, який не прореагував, і масляну кислоту, що утворилася в результаті бутиризації.

Нелетючий вміст колби, що складається по суті з дибутилового ефіру о-крезолфталейну, змішують з 1-октил-2-піролідиномом, що перевищує його по масі в два рази, а потім додатково розбавляють розчинником Aromatic® 200 (Aromatic® - зареєстрований товарний знак фірми Exxon Corporation), у результаті чого одержують 20%-ний розчин складного ефіру. Ця композиція має підвищену стійкість до кристалізації навіть при -35°C.

Приклад 2

У дволітрову скляну колбу, оснащену мішалкою, термометром і нагрівальною плиткою, завантажують 100г метансульфонової кислоти, 120г о-крезолу і 90г фталевого ангідриду. Суміш перемішують, нагрівають до 100°C і при цій температурі залишають приблизно на 20 годин, поки перевірка в ході процесу не покаже, що отримано максимальний вихід продукту. Потім реакційну суміш заливають у 800г суміші льоду і води. Потім суміш підлугують 120г 50%-ного розчину гідроксиду натрію до рН 9-10, при необхідності підтримуючи температуру нижче 50°C шляхом підведення холоду. Одержують суспензію о-крезолфталейну, після чого продукт можна профільтрувати, промити і висушити. Потім він готовий для перетворення, наприклад, у складний ди-п-бутиратефір з використанням методики, докладно описаної в прикладі 1.

Відповідно до іншого варіанта здійснення винаходу замість витягу о-крезолфталейну фільтрацією у водяну суспензію речовини може бути доданий розчинник, що не змішується з водою, наприклад, 200г Aromatic® 200. Тепер система містить додані в неї 80г карбонату натрію і 40г гідроксиду натрію. о-Крезолфталейн практично розчиняється з утворенням розчину насиченого пурпурного кольору, температура якого встановлюється на 35°C. Потім повільно додають 210г п-масляного ангідриду при одночасній підтримці температури нижче 50°C. Отриману суміш розмішують до повного утворення складного ди-п-бутиратефіру, що можна визначити методом тонкошарової хроматографії. Потім додають 500г води, і реакційну суміш нагрівають до 90°C перед тим, як перенести в ділільну лійку. Після деякого періоду відстоювання суміш розділяється на дві фази. Нижню водяну фазу видаляють і зливають у відходи. Верхню органічну фазу, що містить продукт, просушують шляхом підведення тепла, переважно у вакуумі, з метою повного видалення води. Потім просушену композицію титрують до досягнення вмісту в ній продукту, рівного 20%, після чого її фільтрують з метою видалення яких би то не було зважених нерозчинених речовин. Цей відфільтрований концентрат має добрі характеристики морозовитривалості - до -10°C. Він також має здатність цілком змішуватися з бензином.

10Мг/л розчину зазначеного вище концентрату в гасі К-1 можна ввести в реакцію з лужним проявником і в результаті одержати виразний блакитнувато-червоний колір з довжиною хвилі максимального поглинання приблизно на 573нм.

Приклад 3

Реакцію проводять відповідно до методики, описаної в прикладі 2, за винятком того, що близько 60% від загальної маси Aromatic® 200 замінюють 1-октилпіролідиномом. Цей концентрат має відмінні характеристики стійкості до кристалізації навіть при -35°C. На відміну від концентрату, отриманого в прикладі 2, цей концентрат продукту вільно змішується з бензином, дизельним паливом і гасом у всіх пропорціях.

Приклад 4

Здійснюють хімічний синтез відповідно до методики, описаної в прикладі 3, за винятком того, що о-крезоловий реагент замінюють еквімолярною кількістю о-втор-бутилфенолу. Кінцевий концентрат має навіть ще більшу стійкість, ніж у прикладі 3, і цілком розчинний навіть у насичених сортах пального, наприклад, у технічному гасі. Після прояву в пальному він дає значно більш блакитний відтінок червоного, ніж у прикладі 3, з максимумом поглинальної здатності приблизно на 580нм.

Приклад 5

Повторюють синтез, описаний у прикладі 3, причому о-крезол замінюють його метаізомером. Одержують концентрат, що має таку ж стійкість. Цей продукт при прояві дає пурпурний колір з максимумом поглинальної здатності приблизно на 582нм.

Приклад 6

Відповідно до методики, описаної в прикладі 1, 1,1г молекулярного еквівалента 1-нафтолфталейну суспендують у ксилолі і проводять реакцію з надлишком технічно чистого лауринового ангідриду. Коли ацилювання завершується, реакційну суміш титрують октилпіролідиномом до досягнення концентрації в ній активного продукту, рівної 20%. Отримана суміш має добру стійкість при збереженні. Після прояву в гасі вона дає виразний бірюзовий колір з піком поглинальної здатності приблизно на 650нм.

Приклад 7

Аналог 1-нафтолфталейну виготовляють, використовуючи як вихідний матеріал гептильований 1-нафтол, отриманий у результаті алкілювання 1-нафтолу змішаними ізомерами технічно чистого гептену з використанням реакції Фріделя-Крафтса.

Синтез гептилнафтолфталейну продовжують відповідно до методики, описаної в прикладі 2, після чого продукт, уводячи його в реакцію з оцтовим ангідридом, перетворюють в остаточному підсумку в його складний діацетатефір. Кінцевий продукт дуже слабо пофарбований і утворює стійкий концентрат у суміші Aromatic® 200/октилпіролідінон при співвідношенні компонентів 3:2. Після прояву він дає виразний синьо-зелений колір з максимумом поглинальної здатності приблизно на 655нм.

Приклад 8

Повторюють синтез відповідно до методики, описаної в прикладі 2, причому о-крезол замінюють 167г тимолю. Кінцевий проявлений колір виразний синій з максимумом поглинальної здатності приблизно на 598нм.

Приклад 9

Складний дибутиратефір о-крезолфталейну, отриманий відповідно до методики, описаної в прикладі 1, відміряли в кількості 4 частини на мільйон в один літр дизельного палива. 100мл цього маркірованого дизельного палива помістили в прозору скляну сулію. Потім у сулію додали 10мл розчину гідроксиду бензилтриметиламмонію (2%) у 2-етилгексанолі. Негайно з'явився інтенсивний червоний колір підтвердив присутність маркера. Потім визначили кількість присутнього маркера, що здійснили шляхом розміщення невеликої кількості проявленого дизельного палива в стандартну кювету і зчитування показань спектрофотометра на його максимумі поглинальної здатності, рівному 580нм. У результаті порівняння зчитаного значення поглинальної здатності зі стандартним значенням поглинальної здатності відомої концентрації була підтверджена первісна концентрація, рівна 4 частинам на мільйон.

Приклад 10

До одного літра дизельного палива додають 4мг складного дибутиратефіру о-крезолфталейну. Для виявлення фальшивого пального 10мл отриманого розчину додають до 90мл немаркованого дизельного палива. Потім додають 10мл розчину гідроксиду бензилтриметиламмонію (2%) у 2-етилгексанолі, при цьому негайна поява червоного кольору свідчить про присутність маркера в зразку пального. Цей колір піддають кількісному аналізу на спектрофотометрі, і визначають концентрацію маркера, рівну 0,4 частин на мільйон.

Приклад 11

Тест проводять відповідно до методики, що описана в прикладі 10, за винятком того, що складний дибутиратефір о-крезолфталейну заміщують м-крезолфталейном. Колір проявленого маркера червонясто-фіолетовий.

Приклад 12

Одну частину розчину, що містить 20% складного дибутиратефіру тимолфталейну і 80% розчинника, змішують з 8 частинами пічного палива. Отриманий розчин додають до палива комунально-побутового призначення з дозуванням, еквівалентним 90 частинам на мільйон. Потім 100мл розчину палива комунально-побутового призначення змішують з 10мл розчину гідроксиду бензилтриметиламмонію (2%) у 2-етилгексанолі. Синій колір підтверджує присутність маркерної сполуки.

Приклад 13

10Мг складного дибутиратефіру тимолфталейну додають до одного літра ксилолу. 100Мл цього розчину поміщують у прозору скляну сулію. Потім у сулію додають 10мл розчину гідроксиду бензилтриметиламмонію (5%) у етанолі. Негайна поява синього кольору підтверджує присутність маркерної сполуки.

Приклад 14

10Мл розчину, виготовленого відповідно до методики, описаної в прикладі 13, додають до 90мл бензину. Потім додають розчин гідроксиду бензилтриметиламмонію (5%) у етанолі. Негайна поява синього кольору підтверджує присутність маркерної сполуки.

Приклад 15

2Мг розчину, виготовленого відповідно до методики, описаної в прикладі 4, додають до 1л бензину. 100мл цього розчину поміщують у прозору скляну сулію. Потім додають 10мл 5%-ного розчину каустичної соди, після чого сулію закривають і піддають інтенсивному струшуванню. На дні сулії відокремлюється водяний шар фіолетово-червоного кольору, що підтверджує присутність маркерної сполуки.

Приклад 16

8Мг сполуки, отриманої відповідно до методики, описаної в прикладі 6, додають до 1л бензину. 50Мл цього розчину поміщують у прозору скляну сулію. У сулію додають 1мл 20%-ного розчину гідроксиду бензилтриметиламмонію в метанолі. На дні сулії відокремлюється невеликий шар бірюзового кольору, що підтверджує присутність маркера.

Приклад 17

Розчин виготовляють і тестують відповідно до методики, описаної в прикладі 13, однак замість складного дибутиратефіру тимолфталейну використовують речовину, описану в прикладі 7. Проявлений колір синьо-зелений.

Незважаючи на конкретні приклади здійснення даного винаходу, зрозуміло, що в нього можуть бути внесені різні зміни, що не виходять за межі суті й обсягу винаходу, які визначаються приведеною формулою винаходу.