

(19)



(11)

EP 1 837 389 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.09.2007 Patentblatt 2007/39

(51) Int Cl.:
C10L 1/00 ^(2006.01) **C10L 1/18** ^(2006.01)
C10L 1/14 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06111515.0**

(22) Anmeldetag: **21.03.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(71) Anmelder: **Symrise GmbH & Co. KG**
37603 Holzminden (DE)

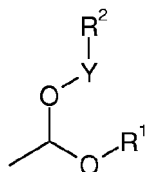
(72) Erfinder:
• **Eh, Marcus**
37603, Holzminden (DE)
• **Müller, Dirk**
37586, Dassel (DE)

(74) Vertreter: **Eisenführ, Speiser & Partner**
Patentanwälte Rechtsanwälte
Postfach 10 60 78
28060 Bremen (DE)

(54) Markierungsmittel für Kohlenwasserstoffe

(57) Beschrieben wird eine Mischung umfassend
- einen oder mehrere Kohlenwasserstoffe,
- ein Markierungsmittel für den bzw. die Kohlenwasserstoffe sowie
- vorzugsweise ein oder mehrere weitere Additive,

wobei das Markierungsmittel eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) umfasst oder aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel (1) besteht



(I)

eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen ist, bevorzugt eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, besonders bevorzugt eine unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen und insbesondere bevorzugt Ethyl, R²

H oder eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen ist, bevorzugt H oder eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, besonders bevorzugt eine unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, und insbesondere bevorzugt Methyl, und Y

CH₂, CH-CH₃ oder C=O bedeutet, bevorzugt CH₂ oder C=O, besonders bevorzugt C=O.

wobei
R¹

EP 1 837 389 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der weiter unten angegebenen Formel (I) als (pH-Wert abhängige) Markierungsmittel für Kohlenwasserstoffe, insbesondere für aus Erdöl gewonnene Kraft- oder Schmierstoffe (Mineralöle). Die Erfindung betrifft des Weiteren entsprechende Mischungen, die eine oder mehrere Kohlenwasserstoffe sowie die besagten Markierungsmittel umfassen. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zum Markieren eines Kohlenwasserstoffs oder einer Kohlenwasserstoffmischung, in denen eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) als Markierungsmittel zu dem Kohlenwasserstoff oder der Kohlenwasserstoffmischung hinzugegeben werden. Schließlich betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zum Nachweis von Verbindungen der Formel (1) in einer erfindungsgemäßen Mischung unter Einwirkung einer wässrigen, sauren fuchsin-schwefeligen Lösung (z.B. Schiffs Reagenz), wobei eine sichtbare Farbreaktion eintritt (Identifizieren eines markierten Kohlenwasserstoffs bzw. einer markierten Kohlenwasserstoffmischung).

[0002] Aus verschiedenen Gründen ergibt sich eine Notwendigkeit zur Markierung von Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoff-Gemischen und insbesondere von Mineralöl-Produkten. So wird z.B. in Deutschland Diesel für die landwirtschaftliche Nutzung niedriger besteuert als für normale PKW's, sodass eine entsprechende Markierung erforderlich ist. Aber auch z.B. zur Unterscheidung von hochwertigem Diesel gegenüber minderwertigeren Qualitäten werden Markierungsmittel zugesetzt. Es besteht dabei häufig der Wunsch, ein Markierungsmittel einzusetzen, dessen Anwesenheit dem markierten Kohlenwasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffgemisch (also z.B. einem Mineralöl-Produkt wie Diesel) nicht ohne weiteres anzumerken ist; erst nach Durchführung einer vorzugsweise einfachen Nachweisuntersuchung soll die Markierung deutlich erkennbar werden.

[0003] 1-Alkoxyester sind in der Patentliteratur schon verschiedentlich beschrieben worden, so werden sie z.B. in der Riech- und Geschmacksstoffindustrie als Depotpräparate für die Freisetzung von Aldehyden eingesetzt (siehe US 4,296,137, US 4,386,063 und EP 1 285 906).

[0004] In EP 0 385 441 wird die Verwendung von 1,4-Dimethyl-2-nitrobenzol als Markierungsstoff für Mineralölprodukte, insbesondere Diesel, beschrieben. Die untere Nachweisgrenze liegt dabei im Bereich von 20 bis 100 ppm. Der Nachweis der Anwesenheit des als Markierungsstoff eingesetzten 1,4-Dimethyl-2-nitrobenzol gelingt über Dünnschichtchromatographie und umfasst mehrere Schritte; er ist somit aufwendig und auch nur im Labor durchführbar. Des Weiteren wird eine semi-quantitative Methode unter Einsatz von UV-Licht beschrieben, die aber erst ab einer Konzentration von 100 ppm durchführbar ist.

[0005] Der Einsatz von (C₁-C₄)-Alkylphenylketonen wie Acetophenon als Markersubstanzen für Mineralölprodukte und organische Lösungsmittel wird in EP 0 310 319 beschrieben. Die Einsatzkonzentration der Markersubstanz sollte demnach im Bereich von 100 bis 10000 ppm und hierbei insbesondere bei 1000 ppm liegen. Der Nachweis der Anwesenheit der als Markierungsstoffe eingesetzten (C₁-C₄)-Alkylphenylketone gelingt über einen mehrstufigen Prozess, wobei als Schlüsselkomponente 2,4-Dinitrophenylhydrazin zugegeben wird, welches zu einer deutlich sichtbaren Farbreaktion führt.

[0006] Anilinderivate als Markierungsmittel für Mineralöle werden in DE 42 38 994 beschrieben. Die minimale Nachweiskonzentration liegt dabei bei 10 ppm oder darunter. Der Nachweis der Anwesenheit der als Markierungsstoffe eingesetzten Anilinderivate gelingt durch Behandeln des markierten Mineralöls mit einer wässrig sauren Diazoniumsalzlösung, so dass das Anilinderivat mit dem Diazoniumsalz zu einem Azofarbstoff kuppelt und letztlich eine deutlich sichtbare Farbreaktion resultiert. Diazoniumsalze sind allerdings aus sicherheitstechnischen und gesundheitlichen Gründen nicht unbedenklich.

[0007] In EP 0 736 080 werden Azofarbstoffe als pH-Wert abhängige Markierungsmittel zum Markieren von Kohlenwasserstoffen beschrieben. Die minimale Nachweiskonzentration liegt dabei bei 10 ppm oder darunter. Der Nachweis der Anwesenheit der als Markierungsstoffe eingesetzten Azofarbstoffe gelingt durch Behandlung des markierten Kohlenwasserstoffs mit einer sauren wässrig-alkoholischen oder sauren alkoholischen Lösung, die gegebenenfalls noch ein Metallhalogenid enthält. Hieraus resultiert eine deutlich sichtbare Farbreaktion.

[0008] Der vorstehend gewürdigte Stand der Technik offenbart (a) leicht zugängliche, allerdings nur aufwendig nachzuweisende Markierungsmittel und andererseits (b) Markierungsmittel, die zwar leicht nachzuweisen sind, deren Produkteigenschaften jedoch ihre Handhabung aufwendig machen (wie z.B. kristalliner Aggregatzustand, vergleiche EP 0 736 080 und gesundheitliche Bedenklichkeit, vergleiche DE 42 38 994).

[0009] Angesichts des vorstehend referierten Stand der Technik war es die primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung, alternative oder verbesserte Mittel zum Markieren von Kohlenwasserstoffen (insbesondere Kohlenwasserstoffgemischen wie Mineralölen, z.B. Diesel) anzugeben. Die Markierungsmittel sollten dabei eine Reihe von Anforderungen erfüllen, insbesondere:

- leichte Zugänglichkeit
- Einsetzbarkeit auch in konzentrierter Form
- Farblosigkeit

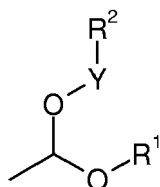
EP 1 837 389 A1

- gute Löslichkeit in dem zu markierenden Kohlenwasserstoff(gemisch)
- hohe Stabilität in dem zu markierenden Kohlenwasserstoff(gemisch)
- inertes Verhalten gegenüber den zu markierenden Kohlenwasserstoffen und gegenüber gegebenenfalls zugesetzten Additiven
- vorzugsweise kein Vorkommen in aus natürlichen Quellen erhaltenen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Mineralölen
- einfache Nachweisbarkeit in Mischungen mit den zu markierenden Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffgemischen
- Nachweis selbst geringer Mengen an Markierungsmitteln durch ausgeprägte Farbreaktion
- rascher Verlauf der Nachweisreaktion
- schlechte Entfernbarekeit aus dem Kohlenwasserstoff-Gemisch.

[0010] Gemäß einem ersten Aspekt wird die gestellte Aufgabe gelöst durch eine Mischung umfassend

- einen oder mehrere Kohlenwasserstoffe,
- ein Markierungsmittel für den bzw. die Kohlenwasserstoffe sowie
- vorzugsweise ein oder mehrere weitere Additive,

wobei das Markierungsmittel eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) umfasst oder aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel (1) besteht



(I)

wobei

- R¹** eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen ist, bevorzugt eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, besonders bevorzugt eine unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen und insbesondere bevorzugt Ethyl,
- R²** H oder eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen ist, bevorzugt H oder eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, besonders bevorzugt eine unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, und insbesondere bevorzugt Methyl, und
- Y** CH₂, CH-CH₃ oder C=O bedeutet, bevorzugt CH₂ oder C=O, besonders bevorzugt C=O.

[0011] Hierbei ist jede Kombination einer bevorzugten Bedeutung einer der Gruppen R¹, R² bzw. Y mit einer der angegebenen Bedeutungen der anderen Gruppen selbst eine bevorzugte Kombination. So ist es beispielsweise bevorzugt, als Gruppe R¹ eine unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 2 C-Atomen vorzusehen, unabhängig davon, ob R² und/oder Y selbst eine bevorzugte Bedeutung besitzen oder nicht.

[0012] Besonders bevorzugt sind allerdings erfindungsgemäße Mischungen, in denen das Markierungsmittel eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) umfasst oder aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) besteht, wobei

- R¹** eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist,
- R²** H oder eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist und
- Y** CH₂ oder C=O bedeutet.

[0013] Noch bevorzugter ist eine erfindungsgemäße Mischung, wobei das Markierungsmittel eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) umfasst oder aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) besteht, wobei

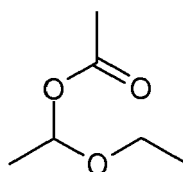
R¹ eine unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen ist,
 R² eine unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen ist und
 Y C=O bedeutet.

[0014] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Markierungsmittel, welche eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) umfassen, erfüllen sämtliche der oben angegebenen Anforderungen. Sie sind insbesondere in Mineralölen sehr stabil und die Nachweisreaktion mit Schiffs Reagenz verläuft sehr rasch und zuverlässig. Aufgrund der bei dem Nachweis mit Schiffs Reagenz ablaufenden Farbreaktion ist auch eine photometrische Quantifizierung der Verbindungen der Formel (1) möglich. Dies erlaubt es beispielsweise, eine unerwünschte Verdünnung eines ursprünglich eingesetzten Kohlenwasserstoffgemisches (z.B. eines Mineralöls wie Diesel) nachzuweisen.

[0015] Am meisten bevorzugt sind erfindungsgemäße Mischungen, in denen das Markierungsmittel eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) umfasst oder aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel (1) besteht, wobei in der Verbindung der Formel (I) bzw. in einer der Verbindungen der Formel (1)

R¹ Ethyl ist,
 R² Methyl ist und
 Y C=O bedeutet.

[0016] Am bevorzugtesten ist somit der Einsatz von 1-Ethoxyethylacetat mit folgender Strukturformel (Ia) (Formel (1) mit R¹ = Ethyl; R² = Methyl; Y = C=O; CAS-Nr.: 1608-72-6, z.B. herstellbar wie in US 4,387,036 beschrieben und kommerziell verfügbar):



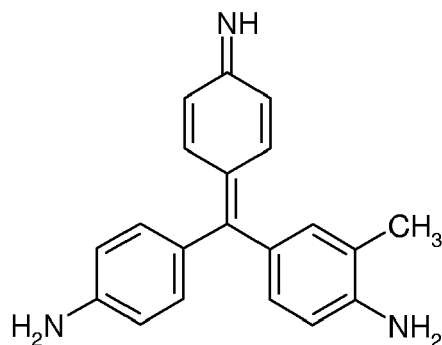
(Ia)

[0017] Mit 1-Ethoxyethylacetat als Markierungsmittel wurden besonders gute Ergebnisse erzielt, es zeigt eine ausgezeichnete Stabilität in Kohlenwasserstoffen, insbesondere Mineralölen, und die Nachweisreaktion mit Schiffs Reagenz verläuft sehr rasch und zuverlässig.

[0018] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Markierungsmittel der Formel (1) reagieren unter hydrolysierender Einwirkung einer wässrigen sauren fuchsin-schwefeligen Säurelösung (Schiffs Reagenz), wobei Acetaldehyd entsteht, der wiederum mit der fuchsin-schwefeligen Säure eine Farbreaktion eingeht, d.h. es kommt zu einem Farbumschlag, einhergehend mit einer deutlich sichtbaren Farbvertiefung.

[0019] Bei dem sogenannten Schiffs Reagenz (auch: Schiff Reagenz, Fuchsin/Schweflige Säure) handelt es sich um ein von H. Schiff eingeführtes Nachweismittel für Aldehyde. Allgemeine Herstellvorschrift für Schiffs Reagenz: man löst Fuchsin in destilliertem Wasser und entfärbt nach Zugabe von Salzsäure mit Natriumsulfit (Bildung von Schwefeldioxid). Diese farblose Lösung wird bei Aldehyd-Zusatz blautrot; über den Mechanismus der Reaktion siehe Literatur (z.B. Anal. Chem. 32, 1307-1311 (1960)).

[0020] Fuchsin (Summenformel: C₂₀H₁₉N₃, M_R 301,39) hat dabei folgende Strukturformel [(Methylfuchsin, 3-Methyl-parafuchsin, 4-[(4-Aminophenyl)-(4-imino-2,5-cyclohexadien-1-yliden)-methyl]-2-methylanilin, Basic Violet 14, C. I. 42510]



[0021] Unter wässrigsaure fuchsin-schwefeliger Säurelösung ist eine dem Fachmann wohlvertraute handelsübliche fuchsin-schwefelige Säure (Schiffs Reagenz) zum Nachweis von Aldehyden zu verstehen. (z.B. Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Artikelnummer: 109034).

[0022] Die erfindungsgemäßen Mischungen liegen unter Normalbedingungen (1013 mbar, 25°C) in flüssigem Aggregatzustand vor. Sie umfassen ein oder mehrere Kohlenwasserstoffe, bei denen es sich vorzugsweise um gerad- oder verzweigt-kettige aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe handelt, insbesondere um aus Erdöl gewonnene Kohlenwasserstoffe. Üblicherweise sind in einer erfindungsgemäßen Mischung mehrere unterschiedliche Kohlenwasserstoffe anwesend, d.h. es liegt ein Kohlenwasserstoffgemisch vor. Bevorzugte Kohlenwasserstoffgemische, die in einer erfindungsgemäßen Mischung vorliegen, sind Mineralöle, d.h. aus Erdöl (Rohöl) hergestellte Energieträger (Kraftstoffe, Brennstoffe) oder Schmierstoffe (Öle und Fette).

[0023] Kohlenwasserstoffgemische (umfassend mehrere Kohlenwasserstoffe), welche durch die erfindungsgemäß einzusetzenden Markierungsmittel besonders bevorzugt markiert werden können, sind insbesondere Mineralöle (siehe oben), wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter Mineralölen Kraftstoffe, insbesondere Benzin (insbesondere Ottokraftstoff gemäß DIN EN 228), Kerosin (z.B. Flugbenzin gemäß ASTM D910 Sorte 100 LL oder Düsentreibstoff, Jet fuel wie Jet A-1 oder Jet B) oder Diesel (insbesondere nach DIN EN 590) verstanden werden sowie Öle, insbesondere Heizöl (insbesondere gemäß DIN 51603) oder Motorenöl. Besonders bevorzugt sind dabei wiederum die sogenannten Mitteldestillate, welche bei Normaldruck (1013 mbar) einen Siedebereich von 180 bis 360°C aufweisen, insbesondere bevorzugt ist Dieselloststoff nach DIN EN 590.

[0024] Handelsübliche Kraftstoffe oder Öle, wie beispielsweise Dieselloststoffe oder Heizöle, welche auf erfindungsgemäße Weise unter Verwendung eines Markierungsmittels gekennzeichnet werden sollen, enthalten regelmäßig Additive. Eine erfindungsgemäße Mischung umfasst deshalb (insbesondere wenn sie aus Erdöl gewonnene Kraft- oder Schmierstoffe umfasst, die mehrere Kohlenwasserstoffe enthalten) vorzugsweise in einer Gesamtkonzentration im Bereich von 0,0001 bis 2 vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Mischung, ein oder mehrere Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Fließverbesserer (Flow-Improver, Anti-Settling, z.B. beim Dieselloststoff Wachs Anti Settling Additives, WASA), Oxidationsinhibitoren (Antioxidantien), Metalldeaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Schaumverhinderer (Anti-Foam), Zündbeschleuniger, Detergentien, partikelreduzierende Stoffe, Antiklopffmittel, Zusätze gegen Vergaservereisung, Antipreignitionsstoffe (Rückstandsumwandler), Mittel zur Verminderung der Rauchentwicklung (Anti-Smoke), Biozide, Leitfähigkeitsverbesserer, Abbrennhilfen, Riechstoffe, Mittel zum Verschleißschutz und Viskositätsverbesserer. Einer erfindungsgemäßen Mischung, die einen aus Erdöl gewonnenen Kraftstoff umfasst, kann auch ein Schmierstoff auf Erdölbasis zugesetzt sein.

[0025] Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung kann es aus Gründen der einfacheren Dosierung bzw. Handhabung hilfreich sein, das Markierungsmittel dem einen oder den mehreren Kohlenwasserstoffen (z.B. also einem Mineralöl wie einem Mitteldestillat (z.B. Diesel)) in Form einer Mischung mit einem oder mehreren Lösungs- bzw. Verdünnungsmitteln zuzusetzen. Das bzw. die Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel müssen dabei mit dem oder den Markierungsmitteln sowie den zu markierenden Kohlenwasserstoffen kompatibel sein. Bevorzugte Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind hierbei Substanzen aus einer der folgenden Gruppen L1 und L2 oder eine Mischung von Substanzen aus beiden Gruppen L1 und L2, bestehend aus:

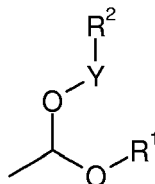
(L1) Isopropylmyristat, Benzylbenzoat, Diethylphthalat und deren Mischungen,

(L2) Isododecan, n-Paraffine mit 9 bis 14 C-Atomen, iso-Paraffine mit 9 bis 14 C-Atomen, Naphthalin, Alkyl-naphthaline (insbesondere Methyl-naphthaline) und deren Mischungen.

[0026] Die Erfindung betrifft auch eine entsprechende Mischung, umfassend Markierungsmittel sowie ein damit (und

vorzugsweise mit den zu markierenden Kohlenwasserstoffen) kompatibles Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel. Eine solche erfindungsgemäße Mischung umfasst vorzugsweise

- bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I)



(I)

wobei R¹, R² und Y die in den Ansprüchen 1 bis 4 angegebene Bedeutung besitzen, sowie

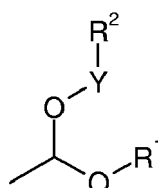
- eine Substanz aus einer der folgenden Gruppen L1 und L2 oder eine Mischung von Substanzen aus beiden Gruppen L1 und L2, bestehend aus:

(L1) Isopropylmyristat, Benzylbenzoat, Diethylphthalat und deren Mischungen,
(L2) Isododecan, n-Paraffine mit 9 bis 14 C-Atomen, iso-Paraffine mit 9 bis 14 C-Atomen, Naphthalin, Alkyl-naphthaline (insbesondere Methylnaphthaline) und deren Mischungen.

[0027] Lösungsmittel der Gruppe L2 sind z.B. unter dem Namen Shellsol D60 oder Shellsol D100 (Mischungen von n- und iso-Paraffinen) bzw. Shellsol T (Mischung von iso-Paraffinen) kommerziell erhältlich.

[0028] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mischungen, welche ein oder mehrere Kohlenwasserstoffe umfassen, umfassen bevorzugt (a) eine Gesamtmenge an dem oder den Kohlenwasserstoffen (z.B. in Form eines Mineralöls, insbesondere eines Dieselmotorkraftstoffs) von zumindest 80 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 90 Gew.-%, bevorzugt zumindest 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zumindest 98 Gew.-%, und vorzugsweise, (b) eine Gesamtmenge an Markierungsmitteln bzw. -mitteln der Formel (I) im Bereich von 10 ppm bis 1000 ppm, bevorzugt im Bereich von 25 ppm bis 250 ppm, und besonders bevorzugt im Bereich 30 ppm bis 100 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

[0029] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I)

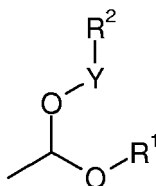


(I)

wobei R¹, R² und Y die oben angegebene Bedeutung besitzen, vorzugsweise eine der oben als bevorzugt angegebenen Bedeutungen, als Markierungsmittel für Kohlenwasserstoffe, insbesondere für aus Erdöl gewonnene Kraft- oder Schmierstoffe. Hinsichtlich der bevorzugten Kohlenwasserstoffe bzw. der bevorzugten (vorzugsweise aus Erdöl gewonnenen) Kohlenwasserstoffmischungen wird auf die obigen Ausführungen verwiesen, die hier entsprechend gelten.

[0030] Die Erfindung betrifft des Weiteren ein Verfahren zum Markieren eines Kohlenwasserstoffs oder einer Kohlenwasserstoffmischung (und gegebenenfalls Identifizieren des markierten Kohlenwasserstoffs bzw. der markierten Mischung), insbesondere zum Markieren eines aus Erdöl gewonnenen Kraft- oder Schmierstoffs, mit folgendem Schritt:

- Zugabe einer Menge einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I)



(I)

wobei R¹, R² und Y die oben angegebene Bedeutung besitzen, zu dem Kohlenwasserstoff oder der Kohlenwasserstoffmischung, wobei die insgesamt zugegebene Menge der Verbindung oder Verbindungen der Formel (1) ausreicht, um die Verbindung oder Verbindungen der Formel (1) in der Mischung durch Schiffs Reagenz nachzuweisen. Hinsichtlich der bevorzugten Kohlenwasserstoffe bzw. der bevorzugten (vorzugsweise aus Erdöl gewonnenen) Kohlenwasserstoffmischung wird erneut auf die obigen Ausführungen verwiesen, die hier entsprechend gelten.

[0031] In einem erfindungsgemäßen Verfahren zum Markieren eines Kohlenwasserstoffs oder einer Kohlenwasserstoffverbindung wird die Menge der einen oder mehreren Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise in Form einer erfindungsgemäßen Mischung, welche neben dem Markierungsmittel noch eines der bevorzugten Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel umfasst, zu dem Kohlenwasserstoff oder der Kohlenwasserstoffmischung gegeben.

[0032] Ein erfindungsgemäß markierter Kohlenwasserstoff bzw. eine erfindungsgemäß markierte Kohlenwasserstoffmischung wird vorzugsweise durch Umsetzen mit Schiffs Reagenz identifiziert.

[0033] Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Verfahren zum Markieren eines Kohlenwasserstoffs bzw. einer Kohlenwasserstoffmischung und Identifizieren des markierten Kohlenwasserstoffs oder der markierten Kohlenwasserstoffmischung umfasst die folgenden Identifikationsschritte:

- Zugabe von 0,01 bis 1,0 Gewichtsteilen, bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gewichtsteilen und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,25 Gewichtsteilen fuchsin-schwefeliger Säure (Schiffs Reagenz) (insbesondere in handelsüblicher Form) zu 1,0 Gewichtsteilen einer erfindungsgemäßen, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren markierten, Mischung, die neben dem oder den Kohlenwasserstoffen ein oder mehrere Markierungsmittel der Formel (I) umfasst,
- Schütteln der so erhaltenen Nachweismischung, vorzugsweise für einen Zeitraum im Bereich von 15 Sekunden bis 3 Minuten, bevorzugt für einen Zeitraum im Bereich von 30 Sekunden bis 2 Minuten,
- nach Beenden des Schüttelvorgangs Erlauben einer Phasentrennung in der Reaktionsmischung und Überprüfen der wässrigen (unteren) Phase hinsichtlich eines Farbumschlags (der üblicherweise mit einer Farbvertiefung einhergeht).

[0034] In einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren zum Identifizieren eines markierten Kohlenwasserstoffs oder einer markierten Kohlenwasserstoffmischung wird der Anteil an Markierungsmittel in der Mischung quantitativ bestimmt. Ein entsprechendes Verfahren umfasst dabei (nach Umsetzung mit Schiffs Reagenz) den folgenden zusätzlichen Schritt:

- photometrische Messung der wässrigen Phase gegen eine Lösung bekannter Konzentration.

[0035] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Verbindungen der Formel (I) sind auf einfache Art und Weise herstellbar und stellen damit preiswerte und leicht zugängliche Verbindungen dar. Im Unterschied zu den aus ihnen durch Hydrolyse hervorgehenden Aldehyden verhalten sie sich in Mischungen mit zu markierenden Kohlenwasserstoffen (insbesondere in den oben angegebenen Kohlenwasserstoffgemischen wie z.B. Mineralölen wie Diesel oder dergleichen) äußerst kompatibel, stabil und unauffällig.

[0036] Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den beigefügten Patentansprüchen.

[0037] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Angaben auf das Gewicht.

Beispiel 1: Nachweisreaktion von 1-Ethoxyethylacetat in Dieselkraftstoff

[0038] 1-Ethoxyethylacetat der Formel (Ia) wurde in Dieselkraftstoff nach DIN EN 590 mit fuchsin-schwefeliger Säure (Schiff Reagenz) nachgewiesen.

[0039] Es wurde Dieselkraftstoff eingesetzt, und zwar handelsüblicher, gebrauchsfertiger Dieselkraftstoff, welcher insgesamt ca. 500 ppm üblicher Additive enthielt: Fließverbesserer (Flow-Improver, Anti-Settling, hier: WASA), Oxidationsinhibitoren, Metalldeaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Schaumverhinderer (Anti-Foam), Zündbeschleuniger, Detergentien, Biozide.

[0040] Jeweils 10,0 g dieses Dieselkraftstoff wurden mit

(a) 0 ppm (ohne Zusatz; Referenzprobe),

(b) 100 ppm,

(c) 50 ppm,

(d) 30 ppm

[0041] 1-Ethoxyethylacetat der Formel (Ia) versetzt, um eine erfindungsgemäße Mischung herzustellen, welche neben einem Kohlenwasserstoffgemisch auch eine Verbindung der Formel (I) (hier: Verbindung der Formel (Ia)) enthält.

[0042] Zu der erfindungsgemäßen Mischung wurden 2,0 g fuchsin-schwefelige Säure (Schiffs Reagenz) hinzugefügt und 1 Minute geschüttelt. Danach trennten sich die Phasen und die Farbveränderung der unteren wässrigen Phase wurde ausgewertet. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle wiedergegeben:

	Ohne Zusatz	30 ppm	50 ppm	100 ppm
Farbveränderung wässrige Phase	keine	Sichtbare dunkelrosa Verfärbung	Intensive violette Verfärbung	Sehr intensive, dunkelviolette Verfärbung

[0043] Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, zeigte eine Dosierung von 30 ppm an 1-Ethoxyethylacetat in Dieselkraftstoff, nach durchgeführter Nachweisreaktion, schon einen deutlichen Farbumschlag mit einhergehender Farbvertiefung.

[0044] Die wässrige Phase wurde gegen eine Lösung bekannter Konzentration an Produkt-Farbstoff photometrisch vermessen und hier durch die Menge an 1-Ethoxyethylacetat quantifiziert.

Beispiel 2: Stabilitätsuntersuchung von 1-Ethoxyethylacetat (Formel (Ia) in Dieselkraftstoff nach DIN EN 590)

[0045] Dieselkraftstoff (siehe Beispiel 1) wurde mit 0,1 Gew.-% bzw. 1,0 Gew.-% an 1-Ethoxyethylacetat der Formel (Ia) versetzt und anschließend bei

(a) 6°C / dunkel

(b) Raumtemperatur (RT, ca. 20°C) / Fenster (d.h. am Fenster stehend, dabei wetterabhängig zeitweilig dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt), und

(c) 40°C / dunkel

gelagert. Anschließend wurde der Gehalt an 1-Ethoxyethylacetat der Formel (Ia) jeweils gegen einen internen Standard per Gaschromatographie jeweils nach 1, 2 und 4 Wochen bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Dauer	Lagerbedingungen	1-Ethoxyethylacetat [%] 1,0% Dosierung	1-Ethoxyethylacetat [%] 0,1% Dosierung
7 Tage	6°C/dunkel	100%	100%
	RT/Fenster	100%	100%
	40°C/dunkel	100%	100%
14 Tage	6°C/dunkel	99%	100%
	RT/Fenster	96%	98%
	40°C/dunkel	97%	100%
30 Tage	6°C/dunkel	97%	95%
	RT/Fenster	96%	98%
	40°C/dunkel	97%	93%

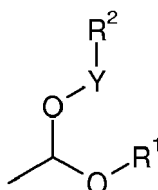
[0046] Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, zeigt 1-Ethoxyethylacetat in den Dosierungen 0,1 Gew.-% und 1,0 Gew.-% in Dieseldieselkraftstoff, über einen Zeitraum von 4 Wochen, eine sehr gute Stabilität.

Patentansprüche

1. Mischung umfassend

- einen oder mehrere Kohlenwasserstoffe,
- ein Markierungsmittel für den bzw. die Kohlenwasserstoffe sowie
- vorzugsweise ein oder mehrere weitere Additive,

wobei das Markierungsmittel eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) umfasst oder aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) besteht



(I)

wobei

R¹ eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen ist, bevorzugt eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, besonders bevorzugt eine unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen und insbesondere bevorzugt Ethyl,
 R² H oder eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen ist, bevorzugt H oder eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, besonders bevorzugt eine unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, und insbesondere bevorzugt Methyl, und
 Y CH₂, CH-CH₃ oder C=O bedeutet, bevorzugt CH₂ oder C=O, besonders bevorzugt C=O.

2. Mischung nach Anspruch 1, wobei das Markierungsmittel eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) umfasst oder aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) besteht, wobei

R¹ eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist,
 R² H oder eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist und

Y CH₂ oder C=O bedeutet.

3. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Markierungsmittel eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) umfasst oder aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) besteht, wobei

R¹ eine unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen ist,
R² eine unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen ist und
Y C=O bedeutet.

4. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Markierungsmittel eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) umfasst oder aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) besteht, wobei in der Verbindung der Formel (I) bzw. in einer der Verbindungen der Formel (I)

R¹ Ethyl ist,
R² Methyl ist und
Y C=O bedeutet.

5. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, weiter umfassend eine Substanz aus einer der folgenden Gruppen L1 und L2 oder eine Mischung von Substanzen aus beiden Gruppen L1 und L2, bestehend aus:

(L1) Isopropylmyristat, Benzylbenzoat, Diethylphthalat und deren Mischungen,
(L2) Isododecan, n-Paraffine mit 9 bis 14 C-Atomen, iso-Paraffine mit 9 bis 14 C-Atomen, Naphthalin, Alkyl-naphthaline (insbesondere Methyl-naphthaline) und deren Mischungen.

6. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend einen aus Erdöl gewonnenen Kraft- oder Schmierstoff, der mehrere Kohlenwasserstoffe enthält.

7. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend einen aus Erdöl gewonnenen Kraft- oder Schmierstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Benzin, Kerosin, Diesel, Heizöl und Motorenöl.

8. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend in einer Gesamtkonzentration im Bereich von 0,0001 bis 2 vol.%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Mischung, ein oder mehrere Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Fließverbesserer, Oxidationsinhibitoren (Antioxidantien), Metalldeaktivatoren, Korrosionsinhibitoren, Schaumverhinderer, Zündbeschleuniger, Detergentien, partikelreduzierende Stoffe, Antiklopfmittel, Zusätze gegen Vergaservereisung, Antipreignitionsstoffe (Rückstandsumwandler), Mittel zur Verminderung der Rauchentwicklung, Biozide, Leitfähigkeitsverbesserer, Abbrennhilfen, Riechstoffe, Mittel zum Verschleißschutz und Viskositätsverbesserer.

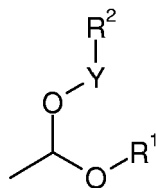
9. Mischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend

(a) eine Gesamtmenge an dem oder den Kohlenwasserstoffen von zumindest 80 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 90 Gew.-%, bevorzugt zumindest 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zumindest 98 Gew.-%, und vorzugsweise

(b) eine Gesamtmenge an Markierungsmittel bzw. -mitteln der Formel (I) im Bereich von 10 ppm bis 1000 ppm, bevorzugt im Bereich von 25 ppm bis 250 ppm, und besonders bevorzugt im Bereich 30 ppm bis 100 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

10. Mischung umfassend

- bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I)



(I)

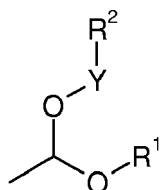
wobei R¹, R² und Y die in den Ansprüchen 1 bis 4 angegebene Bedeutung besitzen, sowie

- eine Substanz aus einer der folgenden Gruppen L1 und L2 oder eine Mischung von Substanzen aus beiden Gruppen L1 und L2, bestehend aus:

(L1) Isopropylmyristat, Benzylbenzoat, Diethylphthalat und deren Mischungen,

(L2) Isododecan, n-Paraffine mit 9 bis 14 C-Atomen, iso-Paraffine mit 9 bis 14 C-Atomen, Naphthalin, Alkyl-naphthaline (insbesondere Methyl-naphthaline) und deren Mischungen.

11. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (1)

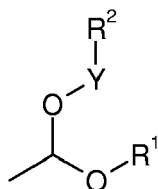


(I)

wobei R¹, R² und Y die in den Ansprüchen 1 bis 4 angegebene Bedeutung besitzen, als Markierungsmittel für Kohlenwasserstoffe, insbesondere für aus Erdöl gewonnene Kraft- oder Schmierstoffe.

12. Verfahren zum Markieren eines Kohlenwasserstoffs oder einer Kohlenwasserstoffmischung, insbesondere für aus Erdöl gewonnene Kraft- oder Schmierstoffe, mit folgendem Schritt:

- Zugabe einer Menge einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (I)



(I)

wobei R¹, R² und Y die in den Ansprüchen 1 bis 4 angegebene Bedeutung besitzen, zu dem Kohlenwasserstoff oder der Kohlenwasserstoffmischung, wobei die insgesamt zugegebene Menge der Verbindung oder Verbindungen

ausreicht, um die Verbindung oder die Verbindungen der Formel (I) in der Mischung durch Schiffs Reagenz nachweisen zu können.

5 **13.** Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Menge der einen oder mehreren Verbindungen der Formel (1) in Form einer Mischung nach Anspruch 10 zu dem Kohlenwasserstoff oder der Kohlenwasserstoffmischung gegeben wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, weiter umfassend den folgenden Schritt zum Identifizieren des markierten Kohlenwasserstoffs oder der markierten Kohlenwasserstoffmischung:

10 - Umsetzen des markierten Kohlenwasserstoffs bzw. der markierten Kohlenwasserstoffmischung mit Schiffs Reagenz.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 11 1515

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 3 087 801 A (ECKERT GEORGE W ET AL) 30. April 1963 (1963-04-30) * Spalte 3, Zeile 10 - Spalte 4, Zeile 39 *	1-8,12,13	INV. C10L1/00 C10L1/18 C10L1/14
X	----- EP 1 149 887 A (HAMADA, YOSHIRO) 31. Oktober 2001 (2001-10-31) * Absätze [0018], [0023], [0027] *	1,2,5-8,12,13	
A	----- US 5 984 983 A (ASGAONKAR ET AL) 16. November 1999 (1999-11-16) * Zusammenfassung *	1-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. August 2006	Prüfer Bertrand, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 06 11 1515

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-08-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3087801	A	30-04-1963	KEINE
EP 1149887	A	31-10-2001	CN 1321730 A 14-11-2001
		JP 3792990 B2	05-07-2006
		JP 2001311087 A	09-11-2001
		US 2001045053 A1	29-11-2001
US 5984983	A	16-11-1999	KEINE

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4296137 A [0003]
- US 4386063 A [0003]
- EP 1285906 A [0003]
- EP 0385441 A [0004]
- EP 0310319 A [0005]
- DE 4238994 [0006] [0008]
- EP 0736080 A [0007] [0008]
- US 4387036 A [0016]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Anal. Chem.*, 1960, vol. 32, 1307-1311 [0019]