

P.P.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

- PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL -

04-12285

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO

"MARCADORES MOLECULARES PARA SISTEMAS DE SOLVENTES ORGANICOS"

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

UNITED COLOR MANUFACTURING, INC.

DOMICILIO

630 Newtown -Yardley Road, Suite 205, Newton, Pennsylvania 18940,

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

22. BOGOTÁ, D. C.

13 FEB. 2004

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENTE



04 012285 00

Radicación : 04012285 00000000 Folios: 73
Fecha (AMB): 2004-02-13 14:32:22
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

Fecha ENTRADA EN FASE NACIONAL 28-03-2004

SOLICITUD DE:

①

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☐ Capítulo I

☒ Capítulo II

②

SOLICITANTE (71)

Nombre: UNITED COLOR MANUFACTURING, INC.

Dirección: 830 Newtown-Yardley Road, Suite 205, Newton, Pennsylvania 18940, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Nacionalidad o Domicilio: Newton, Pennsylvania, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Lugar de Constitución: PENNSYLVANIA

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO (74)

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.

Dirección: CARRERA 9 No. 93-09

Teléfono: 810 74 80 Fax: 810 07 08

E-mail: acastell@impsat.net.co

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Número

39779.854 TPA 70.819

④

INVENTOR (ES) (72)

Nombre: MICHAEL J. SMITH; BHARAT DESAI; JUSTIN J. FREDERICO

Dirección: 98 Colonial Drive, Newton, PA 189402, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA; 4 Ash Court, Ringwood, NJ 07456, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA; 116 Hidden Forest Court, Flarles Hills, PA 19030, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Nacionalidad o Domicilio ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

⑤

PCT (88)

Solicitud Internacional No.

PCT/US01/26636

Fecha

28/08/2001

Publicación Internacional No.

WO 03/022942 A1

Fecha

20/03/2003

⑥

Título (54)

MARCADORES MOLECULARES PARA SISTEMAS DE SOLVENTES ORGANICOS

⑦

Clasificación Internacional (51)

C09D11/00

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI

☐

NO

☒

⑨

Comprobante de pago No.

04-8.624

Fecha

Febrero 4, 2004

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

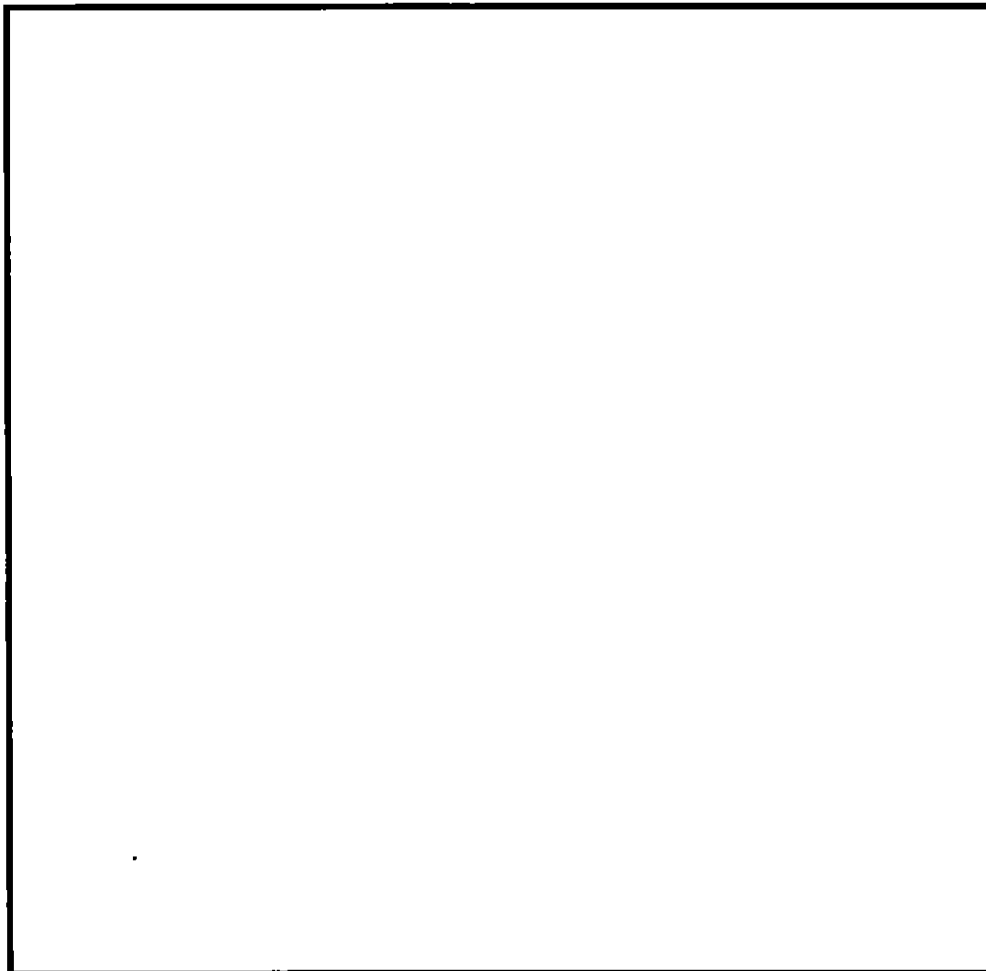
10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☒ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, el fuere el caso, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☒ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☐ Otros

11

FIGURA CARACTERISTICA:



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA:

C.C. No. 39.779.654 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

13 FEB. 2004

63
SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicación : 04013005 000000000
Fecha (MM): 2004-02-13 14:32:22
Firmado : 011 PCI-PATENT 373 MAC. MACI 011 No. MARIN
Procedencia: 2004 DIVISION DE MARCAS (MARCA) 000000000

NIT : 800176009-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 8,624
FECHA : FEBRERO 4 DE 2004

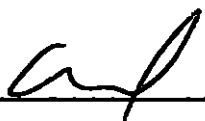
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGD	Vr. PAGO
HILDA MARIN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	0781693	04/02/2004	7,783,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
		TOTAL :	\$ 422,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

4

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.
A B O G A D O S
Carrera 9 No. 93-09
Apartado 6349
Bogotá, D.C. - COLOMBIA

Señor

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Comercio, Desarrollo, Industria y Turismo

E. S. D.

Ref.: PODER conferido por la sociedad UNITED COLOR MANUFACTURING, INC.

Yo, XIMENA CASTELLANOS ABONDANO, mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pie de mi firma, atentamente manifiesto a Uds. que sustituyo en la Dra. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO, el poder que me confirió la sociedad UNITED COLOR MANUFACTURING, INC., con domicilio en 630 Newton-Yardley Road, Suite 205 Newton, Pennsylvania 18940, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, debidamente legalizado por el Ministerio de Relaciones Exteriores bajo el No. 056141 el día 22 de Enero de 1996, con las mismas facultades que me fueron conferidas, para tramitar la solicitud de Patente Entrada en Fase Nacional PCT en Colombia, para: "MARCADORES MOLECULARES PARA SISTEMAS DE SOLVENTES ORGANICOS".

Del Señor Jefe,

Acepto


Ximena Castellanos Abondano
C.C. No. 39.773.330 de Usaquén
T.P.A. No. 58.236 del C.S.J.
Carrera 9 No. 93-09 - Bogotá, D.C.
Teléfonos: 6107420 - 6107480


Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. 39.779.654 de Usaquén
T.P.A. No. 70.819 del C.S.J.
Carrera 9 No. 93-09 - Bogotá, D.C.
Teléfonos: 6107420 - 6107480

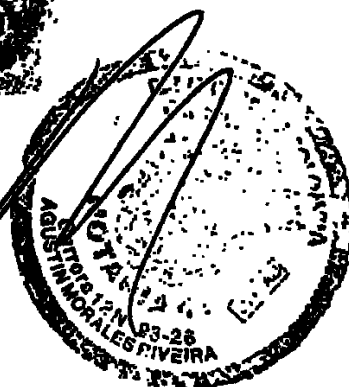
Bogotá, D.C.
XCA/MCA/4907FNPCT

**AUTENTICACIÓN DE FIRMA
MEDIANTE COMPARECENCIA PERSONAL**
(Art. 34 C.R.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 36)

Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del círculo
de esta ciudad compareció personalmente:
XIMENA GONZALEZ VILLALBA
identificado con C.C. [REDACTED]
expedida en [REDACTED] y tarjeta profesional
nº de abogado (s) No. [REDACTED] del Consejo
de la Judicatura, con documento di-
rectivo [REDACTED] y [REDACTED] en este escrito es
[REDACTED]

[Firma]
Firma del declarante

En Bogotá D.C. a [REDACTED] de [REDACTED] de [REDACTED]
AUTORIZÓ ESTA DILIGENCIA EL SUSCRITO NOTARIO



**AUTENTICACIÓN DE FIRMA
MEDIANTE COMPARECENCIA PERSONAL**
(Art. 34 C.R.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 36)

Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del círculo
de esta ciudad compareció personalmente:
MARCELA CARRILLO
identificado con C.C. [REDACTED]
expedida en [REDACTED] y tarjeta profesional
nº de abogado (s) No. [REDACTED] del Consejo
de la Judicatura, con documento di-
rectivo [REDACTED] y [REDACTED] en este escrito es
[REDACTED]

[Firma]
Firma del declarante

En Bogotá D.C. a 13 FEB 2001
AUTORIZÓ ESTA DILIGENCIA EL SUSCRITO NOTARIO



PODER

El (los) suscrito (s) en representación de
UNITED COLOR MANUFACTURING, INC.

630 Newtown-Yardley Road,
Suite 205, Newtown, Pennsylvania 18940,
Estados Unidos de América

nombra por el presente a Ximena Castellanos A. y/o
Margarita Castellanos A. abogadas con oficinas en la Carrera 9ª
No. 93-09, Bogotá - COLOMBIA para

y para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y
con este fin autorizamos a dichos apoderados para que nos
representen ante cualesquiera autoridades o personas de los órde-
nes administrativo, contencioso-administrativo y judicial en todo lo
relacionado con los siguientes actos y gestiones:

a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industria-
les; registro de marcas de fábrica, de servicio, colectivas o defensivas
de denominaciones de origen; depósito de nombres y enseñas
comerciales; su renovación prórroga, inscripción de traspaso y
cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro
de licencia de uso de esos derechos; b) acciones de oposición,
cancelación, nulidad medidas cautelares y en general los juicios
civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos que
promovamos o se nos promuevan, pudiendo en todos los actos y
gestiones arriba determinados sustituir éste mandato, transigir,
desistir, recibir, cancelar, renunciar aceptar notificaciones y nom-
brar apoderados judiciales y extrajudiciales

Dado y firmado hoy 5 de Diciembre de 1995

en Newtown, Pennsylvania, EE. UU. A.

Por United Color Manufacturing, Inc.

(Notary should execute on other side)

(Consular legalization necessary)

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned United Color
Manufacturing, Inc.

of 630 Newtown-Yardley Road, Suite 205
Newtown, Pennsylvania 18940

hereby grant(s) Power of Attorney to Ximena Castellanos A. y/o
Margarita Castellanos A. attorneys residing at Carrera 9ª
No. 93-09 Bogotá - COLOMBIA to

and to obtain the protection of my (our) industrial property, for which
purpose we authorize the said attorneys to represent us before any
authorities or persons, specially those administrative, administrative
contentious and judicial, in all matters concerning the following:

a) Obtainment of patents, models and designs, the registration of
trademarks, service, collective and defensive marks, and of
designations of origin; the deposit of commercial names and ensigns;
its renewal, extension, recordal of assignments, change of name or
domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of
use of the above rights; b) Actions opposition, cancellation, nullity
infringement, granting of licenses, and in general the civil, penal and
administrative suits relating to those rights actions and suits instituted
by us or against us; and that in all the above matters they may,
substitute this Power of Attorney, compromise, assist, cancel,
receive, renounce accept notifications and appoint attorneys in fact
in or out of Court.

Given and signed this

5th day of DECEMBER, 1995

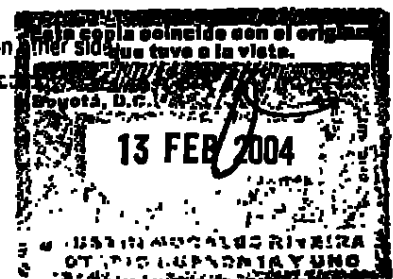
in Newtown, Pennsylvania, USA

Thomas E. Nowakowski, Sr.
By Thomas E. Nowakowski, Sr.

President

(Notary should execute on other side)

(Consular legalization necessary)



ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

Carrera 9 No. 93-09 - P.O. Box 6349 - Bogotá, Colombia

CERTIFICADO NOTARIAL (Sociedad)

Hoy, 5 de Diciembre de 19 95
compareció (eron) personalmente Thomas E. Nowakowski,

a quien (es) conozco como la (s) persona (s) que firma (n) este documento en representación de la Sociedad / Compañía denominada United Color Manufacturing, Inc.

Certifico:

a) Due United Color Manufacturing, Inc.
es una Sociedad / Compañía legalmente constituida y existente de
acuerdo con las leyes de Pennsylvania

b) Que el domicilio de dicha Sociedad / Compañía es 630
Newtown-Yardley Road, Suite 205
Newtown, PA. 18940, EE. UU. A.

c) Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente poder están comprendidos dentro del objeto social de la mencionada Sociedad / Compañía.

d) Que el Sr. Nowakowski

está autorizado para otorgar el presente poder. Lo anterior está probado por medio de los siguientes documentos. que certifico he visto*:

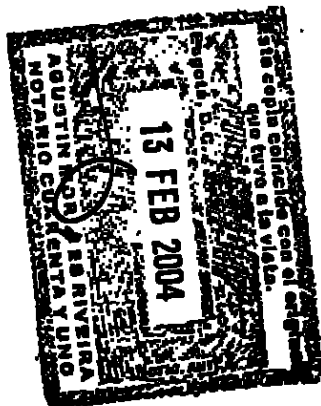
(Ciudad)

(Estado)

Hoy: 5 de Diciembre de 1995

(Notario Público)

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen.

**NOTARIAL CERTIFICATE (Corporation)**

On this _____ day of _____ 19 _____
personally appeared **Thomas E. Nowakowski, Sr.**

whom I know to be the person (s) who signed this documents as
representative (s) of the Corporation / Company named
United Color Manufacturing, Inc.

I Certify:

a) That United Color Manufacturing, Inc.
is a Corporation / Company legally constituted and in existence in
accordance with the laws of Pennsylvania

b) That the domicile of said Corporation / Company is 630
Newtown-Yardley Road, Suite 205
Newtown, PA 18940

c) That the purpose or purposes for which the present Power of Attorney is granted are comprised within the object set forth in the charter of the mentioned Corporation - Company:

d) That Mr. **Nowakowski** _____

is (are) authorized to grant the present Power of Attorney; The
aforementioned was duly proven through the following documents
and I duly certify having seen them*: _____

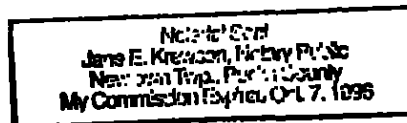
(City)

(State)

this 5th day of December 19 95
(Notary Public) [Signature]

(Notary Public)

* Document must be identified with date and origin.



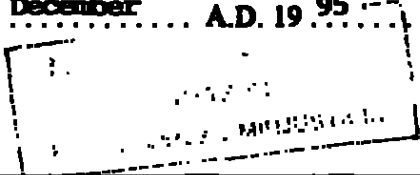


State of Pennsylvania

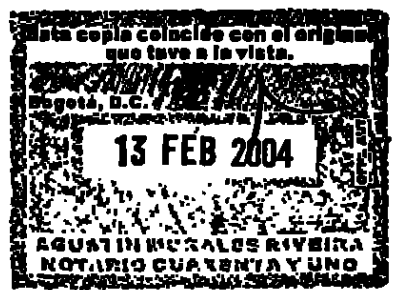
County of Bucks

I, PATRICIA L. BACHTLE, Prothonotary of the County of Bucks, also Clerk of the Common Pleas Court for said County, the same being a Court of record having by law a seal, do hereby certify that Jane E. Krewson
as. before whom the foregoing acknowledgement was taken, and who subscribed Her
name to the Certificate of the Proof or acknowledgement of the annexed instrument is a
. Notary. Public in and for the said County and residing therein, duly
commissioned and sworn and authorized by the laws of said State to take and certify affidavits and
the acknowledgements and proofs of deeds of conveyances for land, tenements or hereditaments
and other written instruments to be recorded in said State; and further, that I am well acquainted
with the handwriting of said . . . Jane E. Krewson
and verily believe the signature to said Certificate of Proof or acknowledgement is genuine.

IN WITNESS Whereof, I have hereunto set my hand and official seal at Doylestown, Bucks
County, Pennsylvania, this 14th day of
December A.D. 19 95



Patricia L. Bachtle
Clerk of the Common Pleas Court



7

COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA
DEPARTMENT OF STATE

Cert. No. 95-14102

OFFICE OF THE SECRETARY OF THE COMMONWEALTH



Harrisburg, DECEMBER 18, 1995

PENNSYLVANIA, SS:

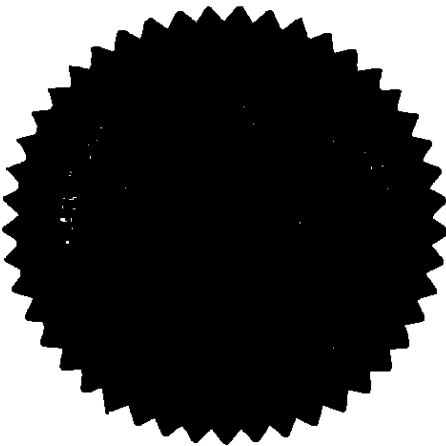
I, Yvette Kane, Secretary of the Commonwealth of Pennsylvania,

DO HEREBY CERTIFY, That it appears by the records of this office

PATRICIA L. BACHTLE

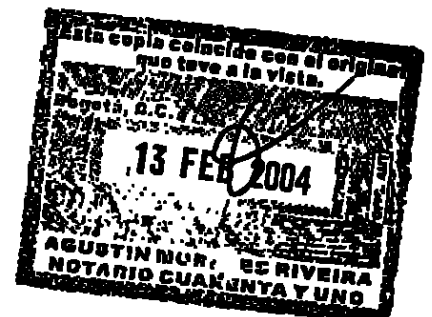
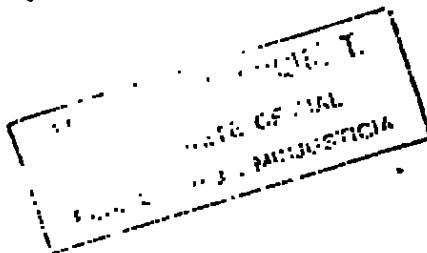
now is, and was at the time of execution of the foregoing certificate, the duly elected and commissioned PROTH NOTARY OF THE COURT OF COMMON PLEAS, in and for the County of Bucks, in the Commonwealth of Pennsylvania, U.S.A., which is a court of law and record having a common seal, and as such officer has the legal custody of the records and the official seal thereof:

AND DO FURTHER CERTIFY, That I verily believe the seal impressed upon the attached certificate, is genuine.



IN TESTIMONY WHEREOF, I have hereunto set my hand and caused the Seal of my Office to be affixed, the day and year above written.

Secretary of the Commonwealth





CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA
 10 EAST 46TH STREET, NUEVA YORK, N.Y. 10017
 TEL. (212) 370-0004 FAX (212) 972-1725

EL SUSCRITO CONSUL DE COLOMBIA

**VISTOS LOS DOCUMENTOS PRESENTADOS POR LOS
 INTERESADOS**

C E R T I F I C A :

- Que ante la Oficina de *Yvette Kane Secretaria de Estado de Pennsylvania*, esta registrada la firma de *Patricia L. Bachtie, Protonotaria* del mismo Estado y ante esta, la de *Jane E. Krewson, Notaria Pública*

Que ante la citada Notaria, se autenticó la firma del signatario del presente documento *Thomas E. Nowakowski* - Representante de *United Color Manufacturing Inc.*

**EL CONSUL NO ASUME RESPONSABILIDAD POR EL CONTENIDO
 DEL DOCUMENTO ADJUNTO.**

Nueva York, Enero 11, 1996



Claudia Molano Vargas
 CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE Y DERECHOS CONSULARES

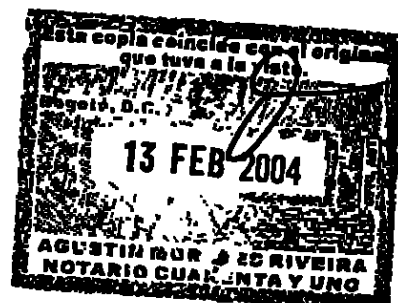
VALOR VENTITUN DOLARES US\$21.00 RECIBO No.

77630-1

DE RECIBO DE
 DE COLOMBIA

MADE EN ES V

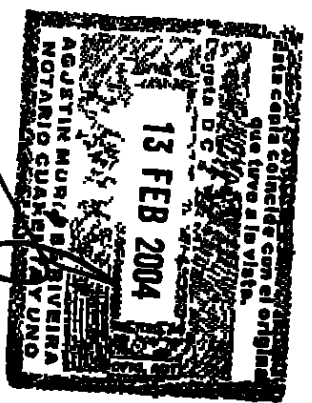
432698 DE RECIBO DE
 DE COLOMBIA



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

050741
Chudra K...
LUTA FIDELIA APALDT 14
DOCUMENTO DESMPENA
ASFUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
MAY 22 A 4 52
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D C



-----TRADUCCION OFICIAL No 96-01-10-----

de un documento escrito en INGLES el cual para su identificación lleva el sello de la Traductora Oficial No 2755/88 de Minjusticia al igual que la presente

(Anexos a un poder otorgado por United Color Manufacturing Inc)

Estado de Pennsylvania

Condado de Bucks

Yo Patricia L. Bachtie Protonotario del Condado de Bucks también Escribano de la Corte Ordinaria para dicho Condado siendo la misma una Corte de registro teniendo por ley un sello certifico por medio del presente que Jane E. Crewson ante quien el anterior reconocimiento fue tomado y quien suscribió su nombre en el Certificado de Prueba o reconocimiento del instrumento anexo es un Notario Público en y para dicho Condado y residente en el mismo debidamente comisionado y juramentado y autorizado por las leyes de dicho Estado para tomar y certificar declaraciones y los reconocimientos y pruebas de escrituras sobre terrenos tenencias y heredamientos y otros instrumentos escritos para ser registrados en dicho Estado y además que conozco bien la escritura de dicha Jane E. Crewson y verdaderamente creo que la firma en dicho Certificado de Prueba o reconocimiento es auténtica

EN FE de lo cual he impuesto aquí mi firma y el sello oficial en Doylestown Condado de Bucks Pennsylvania hoy día 14 de Diciembre año de 1995

(fdo) ilegible

Escribano de la Corte Ordinaria

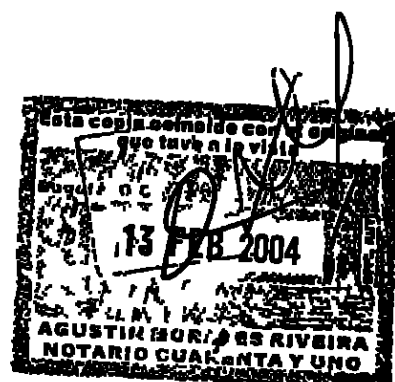
ESTADO DE PENNSYLVANIA

DEPARTAMENTO DE ESTADO

Certificado No 95 14102

OFICINA DEL SECRETARIO DE ESTADO

Harrisburg Diciembre 18 1995



PENNSYLVANIA consta que

Yo Yvette Kane Secretario del Estado de Pennsylvania certifico por medio del present que aparece en los registros de esta oficina que PATRICIA L BACHTLE es actualmente y era en el momento del otorgamiento del anterior certificado el PROTONOTARIO DE LA CORTE ORDINARIA debidamente elegido y comisionado en y para el Condado de Bucks en el Estado de Pennsylvania Estados Unidos de America la cual es corte de derecho y registro con un sello común y como tal funcionan tiene la custodia legal de los registros y el sello oficial de la misma

Y certifico además que verdaderamente creo que el sello impreso en el certificado adjunto es auténtico

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he impuesto aquí mi firma y he hecho fijar al presente el sello de mi cargo el día y año antes escritos

(fdo) ilegible

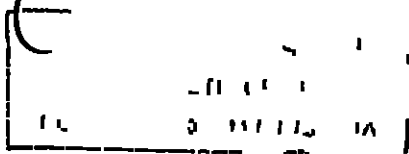
Secretano de Estado

(Sello)

EN ESPAÑOL las legalizaciones correspondientes, hasta por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia, bajo el No. 056141 de Enero 22 de 1996
ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA a la cual me remito

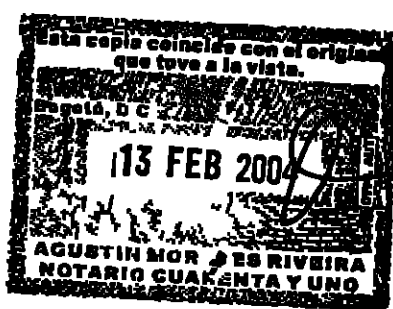
Bogotá Enero 30 1996

Yvette Kane



CUYA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESDE LAS FUNCIONES INDICADAS
M226597
Dugre

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES



99 MAR 16 PM 12 2
DEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFÉ DE BOGOTÁ INC
NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEX

MOLECULAR TAGS FOR ORGANIC SOLVENT SYSTEMS

BACKGROUND OF THE INVENTION

In the present invention, novel chromogenic chemical substances are disclosed as molecular tags for organic solvent solutions especially petroleum products. A method of synthesizing, detecting and quantifying these new substances is also disclosed. The detection methods provides a novel and improved technique for detecting and quantifying some known marker substances. With the present invention, color or fluorescence is developed in a single phase system containing the petroleum product, without need of a separate extraction step.

Proton accepting chemical substances that at a solution concentration of below about 20 milligrams per litre impart little or no significant color to organic solvents have been proposed as markers or taggants especially for petroleum-derived fuels on many occasions. The marker is dissolved in a liquid to be identified then subsequently detected by performing a simple physical or chemical test on the marked liquid. Markers are sometimes employed by government agencies to ensure that the appropriate tax has been paid on particular grades of fuel. Oil companies also mark their products to help assist in identifying those who have diluted or altered their products. These companies often go to great expense to make sure their branded petroleum products meet certain specifications for example volatility and octane number as well as to provide their petroleum products with effective additive packages containing detergents and other components. Consumers rely upon the product names and quality designations to assure that the product being purchased is the quality desired.

Traditionally the presence of these substances is detected and optionally quantified by extracting the fuel with an immiscible aqueous or significantly aqueous solution of an acid substance the precise nature of which can be varied according to the characteristics of the marker substance. The acid reacts with the basic compound to produce a readily visible more or less intensely colored cation that is dissolved in the aqueous acid phase. This technique is illustrated in the disclosure of U S Patent 5 145 573

The quantity of marker substance in the extract may also be measured for instance, by visible light absorption spectrophotometry the results of which are then compared with a reference standard to determine the original concentration of basic marker in the fuel. It is sometimes necessary to make repeated typically two or three extractions of the fuel to recover all the marker originally present in order for complete quantification. Consequently it is also relatively simple to remove the marker from the marked fuel by this reaction. This is a shortcoming of these prior art basic marker substances, they are relatively easy to remove from fuels by unscrupulous parties who may wish to defraud tax authorities or individual consumers. For instance marked low octane gasoline may be laundered to remove the marker enabling fuel to be resold as unmarked higher price premium fuel. Alternatively marked #2 fuel oil sold tax free as home heating oil or railroad or agricultural diesel fuel may have the marker removed from it in order to resell it at the much higher price of taxed on road diesel engine fuel. The lawful tax collection agencies are thereby deprived of their revenues. In the United States, such revenues have increased by about 2 billion dollars since implementing a marker program in 1993.

Additionally the extracted separated phase is classifiable as a hazardous waste and presents problems of safe and lawful disposal especially when examinations are made "in the field " Furthermore the fuel with which it was in contact may be water wet making return to its original source undesirable and thus presenting an additional waste disposal problem

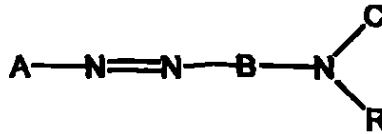
By using a developing agent of the present invention especially hydrocarbon or alcoholic solutions of an organic phosphoric or sulfonic acid the indicative color or fluorescence of the marker can be made plainly and instantly visible and can be quantified without extraction from the petroleum product.

The rapidity and certainty of the test procedure is very important in field testing to minimize delaying trucks and wrongful impoundment of vehicles Isotopic labeling can also be useful as a secondary analytical procedure to confirm independently results already obtained by chromogenic analysis

SUMMARY OF INVENTION

The present invention provides compositions comprising a petroleum product which forms an organic phase, a marker substance dissolved in the petroleum product and a non-aqueous acid combined with the marker substance in the organic phase to develop a detectable color It also includes compositions comprising a petroleum product which forms an organic phase, a marker substance dissolved in the petroleum product and an acid combined with the marker substance and petroleum product to develop a detectable color or fluorescence in the organic phase

Markers for petroleum products are also provided They have the following structure



where A, B and C independently of each other are aromatic carbocyclic moieties N is nitrogen and R is an alkyl group or hydrogen atom Further the present invention provides methods of identifying a petroleum product containing an acid reactable marker by first obtaining a sample of petroleum product containing an acid reactable marker and then adding to that sample a developing agent comprising a non-aqueous acid or solution to form a single phase in which the acid and marker combine to develop a detectable color

DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention provides novel molecular taggants or markers and developing agents for use with them The developing agents may also be used with preexisting markers that react with an acid The markers are essentially invisible in liquid petroleum products at an effective level of use but provide a distinctive color and/or fluorescence when contacted by an appropriate developing agent of the present invention The procedure of the present invention for developing color or fluorescence is simple to perform in the field and the reagents used to develop the color are easy to handle and recycle

With the present invention the procedure for detecting and quantifying acid reactive markers for petroleum-derived compositions can take place directly in the petroleum product without extraction of an aqueous phase This reaction is accomplished preferably with a non-aqueous organic acid solution that is miscible with that petroleum product. This combination produces an instant

visual or if desired instrumental indication of the presence of the marker substance. The marker concentration may be determined accurately by for instance standard spectrophotometric procedures. The procedure of the present invention is faster and more convenient than use of aqueous acid extractions to produce a quantitative result and an extended time period to yield complete phase separations. The new procedure also reduces potential environmental disposal problems since the developed marked product may be returned to its origin optionally with neutralization of the acid developer with for instance an aliphatic amine that is miscible with the said petroleum product. It also permits the use of acid reactable marker substances that do not readily extract from the petroleum product under aqueous acid conditions.

Developing reagents of the present invention are symbolized generally by R-OH where the OH group is part of an acid moiety with a pKa value of 3.5 or less and R is a mono alkyl or aryl sulfonic acid moiety or a mono alkyl or dialkyl phosphonic acid.

The preferred acids for marker development are those which are fully miscible with the petroleum product. In addition for quantitative analysis the salt they develop by reaction the marker substance should also be completely soluble in the fuel.

The final choice of acid can vary from one system to another according to solubility parameters. For instance high octane gasolines frequently contain a substantial amount of aromatic hydrocarbons that have good solvency power for the marker substance and developer. Conversely, kerosene fuel and lubricating oils are substantially aliphatic and/or alicyclic in nature and have comparatively

poor solvency properties for many marker substances and their salts derived from reaction with acids

Although organic sulfonic acids like methane sulfonic acid can be used acids with a more complex organic function are desirable for miscibility purposes
5 Especially preferred are higher alkylated benzene sulfonic acids in particular the C₁₀-C₂₀ alkyl substituted benzene sulfonic acids of which dodecylbenzene sulfonic acid is the most convenient of all. This compound is manufactured extensively as the basis of many laundry and other detergents. The dodecyl chain may be either linear or branched. linear compounds are preferred since
10 they biodegrade more readily both are completely effective in our invention

As an alternative to the sulfonic acids mono or di alkyl or aryl esters of phosphoric acid may be used as developer or detector reagents. Many such compounds are available industrially and as with the organic sulfonic acids the final choice depends upon the compatibility of the particular fuel with the system
15 being tested. One compound that has a wide spectrum of compatibility and is especially preferred is the di (2 ethylhexyl) ester of phosphoric acid

The quantity of developer to be used in the detection procedure is at least one molar equivalent per mole of marker substance and preferably 2-5 times excess. The acid developer is preferably added in the form of a dilute solution in
20 a hydrocarbon alcohol or glycol ether. The reason for this is that the marker substance will be at a concentration of 100 mg/L or less in the petroleum product and the molar amount of the developer acid to be used will be very small and inconvenient to add as an undiluted substance. For a gasoline fuel a fairly volatile solvent, such as toluene xylene, ethanol or n-propanol is recommended
25 For less volatile fuels like kerosene 2 ethyl hexanol or 1 dodecane may be

preferred due to their greater compatibility with this type of system. These solvents are also suitable for use with lube oils and greases. In the latter case the concentration of dodecylbenzene sulfonic acid may have to be radically increased due to the presence of other bases, especially inorganic compounds like lithium hydroxide in greases. Generally speaking, the ratio of acid to marker substance may be varied over a broad range of concentrations to optimize marker development in different systems. The concentration of acid used in the present method is typically much less than the aqueous or aqueous alcoholic developer/extractants specified in the prior art.

The activity level of the acid in our invention can be 0.05 molar or even less. This contrasts with a recommended concentration of 2.5 - 3.0 molar acid used in extraction procedures. Consequently, our developing reagent is less corrosive and potentially much less hazardous to handle than prior art recommendations, especially in field test situations.

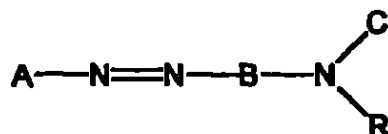
Suitable solvents for the acid developer include aliphatic and aromatic hydrocarbons, alcohols, glycols and glycol ethers. The lower alcohols such as methanol, ethanol and propanol are convenient for this purpose, particularly when the petroleum product is gasoline, but most preferred are hydrocarbons like toluene or xylene. For use with other petroleum products, for instance use in conjunction with marked diesel fuels, a less volatile solvent is preferred. Generally, the higher aliphatic and aromatic hydrocarbons are particularly valuable in this respect and especially isooctane, dodecane and other aliphatic hydrocarbons which present a desirable combination of properties including good solvency power and miscibility with petroleum fuels, low vapor pressure at

ambient temperatures high flash points and non mutagenicity This combination minimizes human health and fire hazards

The concentration of the acids in solutions of the present invention may be varied over a wide range It is preferred that enough acid is present to react with all the marker in the fuel sample For practical reasons a solution of about 0-5-10% preferably about 1% of acid in solvent is considered desirable for commercial purposes A solvent will therefore ordinarily make up about 90-99% of the non-aqueous developer

Developing reagents of the present invention may be used for instance with either the novel marker substances of this invention or prior art markers such as Solvent Yellow 56 or Solvent Yellow 124

The preferred novel taggants or marker substances of the invention are aromatic carbocyclic monoazo compounds symbolized by the following generic structure



Where A, B and C are aromatic carbocyclic moieties preferably benzene or naphthalene N represents nitrogen atoms and R is an alkyl group or hydrogen atom R is preferably branched or unbranched C₁-C₂₀

Hydrogen atoms attached to units A, B and C may be substituted optionally by one or more other atoms or groupings that do not impart appreciable water solubility to the molecule Typical substituents may be halogen atoms nitro alkyl alkoxy or hydroxy groups carboxylic esters carboxamide or sulfonamide functions Especially useful are substituents like alkyl groups that

enhance solubility of the basic marker substance in organic solvents particularly the aliphatic hydrocarbons that predominate in many petroleum fuels. Also where the marker substance is intended to be combusted as part of a fuel it is very desirable to confine its composition to carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen atoms in order to avoid the emission of possible atmospheric pollutants such as sulfur oxides and hydrogen halides.

The monoazo marker compounds of the invention can be prepared by conventional techniques involving either the diazotization of a preferred carbocyclic primary aromatic amine followed by azo coupling to an N-arylamino benzeneamine or N-aryl naphthaleneamine which is free to undergo azo coupling in the 4 position of the aromatic nucleus with respect to the N-aryl amino substituent at position 1.

For practical and economic reasons the preferred primary amines are aniline and its ring alkylated derivatives especially dodecylaniline. Also valuable are the esters of aminobenzoic acids the primary function of the ester grouping being to enhance the solubility of the marker substance in hydrocarbon solvents particularly the aliphatic naphthenic and alicyclic hydrocarbons that are the major components of gasoline, diesel, home heating and lubricating oils and kerosene.

Alternatively the preferred compounds of the invention may be synthesized by the diazotization of a 4-amino diphenylamine followed by its azo coupling to a phenol or substituted phenol. Of especial value as coupling components are alkyl phenols whereby the appropriate choice of an alkyl group ensures that the resulting compound has good solubility in the aforementioned aliphatic naphthenic and alicyclic hydrocarbon solvents.

The following examples serve to illustrate but do not limit the scope of the invention

Example 1

A stirred one liter glass flask is charged with 50 grams of ice followed by
5 28.1 grams of 32% hydrochloric acid 26.1 grams of dodecyl aniline in 50 ml of
xylene is added dropwise while stirring the mixture at 0 °C. Next 17.25 grams of
sodium nitrite at 40% is added while the temperature is maintained below 5 °C.
After a positive sulfone test is maintained for ten minutes, sulphamic acid is
added to remove excess sodium nitrite. 16.9 grams of diphenylamine in 50 ml of
10 xylene is poured into the reaction and stirred. The pH is adjusted to 3 by the
addition of sodium formate. After coupling is complete the reaction is neutralized
with ammonia and let stand. The water is removed and the solvent evaporated to
provide 88.8% crude product. A 10 mg/L⁻¹ of the substance dissolved in the
xylene turned to a bright violet when reacted with dodecylbenzene sulfonic acid
15 with an absorption maximum at 561 nanometers (nm).

Example 2

A stirred one liter glass flask is charged with 50 grams of ice followed by
28.1 grams of 32% hydrochloric acid 26.1 grams of dodecyl aniline in 50 ml of
xylene is added dropwise while stirring the mixture at 0 °C. Next 17.25 grams of
20 sodium nitrite at 40% is added while the temperature is maintained below 5 °C.
After a positive sulfone test is maintained for ten minutes, sulphamic acid is
added to remove excess sodium nitrite. 18.3 grams of N-methyl diphenyl amine
in 50 ml of xylene is poured into the reaction and stirred. The pH is adjusted to 3
by the addition of sodium formate. After coupling is complete the reaction is
25 neutralized with ammonia and let stand. The water is removed and solvent

evaporated to provide 92.1% crude product. This dye is very similar to that of example 1 except that it develops to a slightly redder violet with an absorption maximum of 559 nm.

Example 3

5 A stirred two liter glass flask is charged with 12 ml of 45% sodium hydroxide and 200 ml of water followed by 20.6 grams of di-secbutyl phenol. The vessel is heated to 70 °C and then cooled to 50 °C. A separate one liter flask is charged with 200 ml of water, 28.1 grams of 32% hydrochloric acid and 18.4 grams of 4-amino diphenyl amine base followed by heating. Once the amino
10 diphenylamine is transformed into its hydrochloride salt, the mixture is cooled to 10 °C and 17.25 grams of sodium nitrite at 40% is added. After a positive sulfone test is maintained for ten minutes, sulphamic acid is added to remove excess sodium nitrite. The diphenylamine diazo solution is stirred into the di-secbutylphenol solution while a pH of above 12 is maintained. After coupling is
15 complete the solution is acidified to pH of 3 by addition of acetic acid. Next the pH of the heterogeneous solution is adjusted to 6.5. The water is removed and the solvent evaporated to provide 93.0% crude product. A 10 mg/L¹ solution of the product turned to a reddish blue with a maximum absorption at 588 nanometers when it was reacted with di-2-ethylhexyl-phosphoric acid.

Example No	Diazo Component	Coupling Component	Protonated Visual Appearance	Absorption Maximum NM
4	Dodecylaniline	1 Phenylamino Naphthalene	Blue	616
5	Dodecylaniline	3 methyl diphenylamine	Violet	559
6	2 amino butylbenzoate	Diphenyl-amine	Red	543
7	4 amino butylbenzoate	Diphenyl-amine	Bluish Red	549
8	4 amino diphenylamine	4 nonyl phenol	Violet Blue	599

In addition to the aforementioned novel azo marker substances other basic organic compounds recommended in the prior art as fuel markers may also be usefully detected and quantified by the inventive technique even though they have previously only been recommended for detection etc. by extraction with aqueous or significantly aqueous protogenic reagents. Of especial interest are the usually colorless or feebly colored bases of triaryl methane, xanthene, azine and other related dyes. These bases protonate to form intensely colored ammonium, oxonium and carbocations. Readily available substances include triaryl methane carbinols like Methyl Violet Base, triaryl methane lactones like Crystal Violet lactone and Rhodamine B Base and amines like the Victoria Blue bases and Nile Red A. These compounds present at concentrations of 0.1 to 200 mg/L⁻¹ in organic solvents but preferably 1 to 20 mg/L⁻¹ may be reacted with non-aqueous acids or essentially non-aqueous solutions of same to produce intensely colored cations that absorb light in the visible spectrum at wavelengths we

removed from those which may cause a fuel or lube oil to have a visual yellow to brown color. In case of very dark fuels etc quantification of the marker substance may be enhanced by processing a linear absorption spectrum by a derivative, especially second derivative technique.

Example 9

An aliquot of a dilute solution of Rhodamine B base C I Solvent Red 49 in Phenol glycol ether is added to water white #1 kerosene lamp oil to produce a colorless 2 mg/L^{-1} solution of the Rhodamine B base. 100 mls of the fuel has added to it 10 mls of 1% solution technical grade Dodecylbenzene sulfonic acid in Dodecane. An immediate intense fluorescent pink color is produced with an absorption maximum of 545 nanometers (nm) and an emission maximum at 565 nm. An unknown concentration of Rhodamine B base in a fuel may be quantified by comparison to a calibrated reference standard. When only very low concentrations of Rhodamine are present or the fuel has a high background color, detection and quantification may be achieved more easily by spectrofluorimetry than by spectrophotometry.

Example 10

One liter of unleaded gasoline is added to 10 mls of a 0.1% solution of Methyl Violet base dissolved in denatured ethanol. This marks it with the dye base at a concentration of 10 ml/L^{-1} . 100 mls of the marked gasoline is mixed well with 900 mls of unmarked premium gasoline. 100 mls of this mixture then has added to it 10 mls of a 1% solution of diethylhexyl phosphoric acid in xylene. An immediate violet color develops which can be quantified spectrophotometrically to confirm a concentration of 1 mg/L^{-1} marker in the diluted gasoline. If 1 ml of N N

dimethylethanolamine is added to the violet colored developed gasoline the color is discharged and the fuel regains its previous appearance

Example 11

The procedure described in Example A is repeated, except that a 1% solution of 1,1,1 trichloro acetic acid is substituted for the di 2 ethylhexyl-phosphonic acid. Identical quantification of the Methyl Violet marker substance is obtained

Example 12

One liter of #2 home heating oil already colored at a concentration of 26 mg/L¹ with Unisol® Liquid Read BNM according to United States IRS regulations is marked with Victoria Blue B base at a concentration of 5 mg/L¹. To 100 mls of the marked heating oil is added 10 mls of a 1% solution of dodecylbenzene sulfonic acid in 2 ethylheranol. The fuel immediately turns from red to purple in appearance. If a sample of the developed fuel is scanned in an absorption spectrophotometer the relative concentrations of red and blue may be measured

Example 13

If the Victoria Blue B base instanced in Example C is replaced by the same concentration of the azo compound synthesized according to example 1 a similar quantification of the red dye and marker are obtained

Example 14

100 mls of home heating oil colored with 4 mg/L of C I Solvent Red 164 and 11 mg/L of C I Solvent Yellow 124 according to the regulations of the Province of Ontario Canada, has added to it 10 mls of a 1% solution of dodecylbenzene sulfonic acid. The appearance of the fuel immediately change

from a weak reddish orange to a more intense red shade due to the conversion of the Solvent Yellow 124 base to a magenta red cation. If a sample of the developed fuel is scanned in an absorption spectrophotometer and the results processed by a second derivative or multiple components, the concentration of the Solvent Red 164 and the Solvent Yellow 124 in the original fuel may be quantified. This detection procedure is much faster and more convenient than the existing technique involving 2 or 3 consecutive extractions of the fuel sample with aqueous hydrochloric acid, since after individually separating each extract they have to be combined, then possibly filtered, to remove entrained droplets of fuel before they can be assayed spectrophotometrically.

Example 15

A sample of a proposed fuel marker conforming to Example 6 of WO99/67346 was synthesized by azo coupling diazotized dodecylaniline with N,N-diethyl m-toluidine. The procedure for detecting the marker substance involves extraction of fuel containing it with a mixture of equal parts by volume of 10N aqueous hydrochloric acid and ethyl alcohol. The same marker substance may be detected with less handling hazard and more convenience by reacting it with an anhydrous solution of dodecylbenzene sulfonic acid as described in Example 10 above.

Example 16

Diazotized aniline was azo coupled with the butyric acid ester of N-phenyl-N-ethyl ethanolamine as in Example 2 of U.S. Patent No. 5,737,871 to produce a proposed fuel marker. According to claim 6 of the same patent, the presence of the substance in the fuel is detected by extraction with an acidic aqueous solution. The substance can also be reacted directly in the fuel with an anhydrous

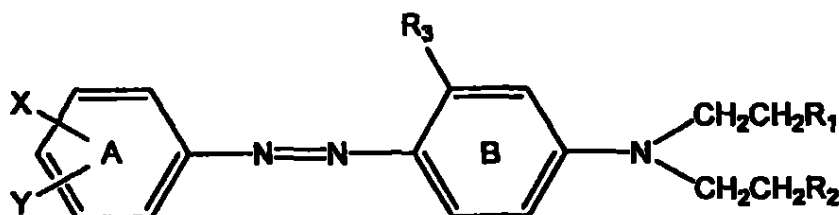
acid in the present invention to instantly detect and quantify it. This is more convenient, less time consuming and less hazardous than extraction with aqueous acid

Applicant's invention has been described with reference to preferred embodiments. Numerous modifications to the described invention may be made without departing from the scope of the invention

Example 17

A sample of 4 amino N 2 ethylhexylbenzene sulfonamide was diazotized and azo coupled to NN diethylaniline. The product is a yellow crystalline solid readily soluble in most hydrocarbons. A 10 mg/L solution in uncolored gasoline developed to a clear red hue upon reaction with a dilute solution of dodecylbenzene sulfonic acid

Markers useful in the present invention are also represented by the following formula



wherein any of the hydrogen atoms of the molecule symbolized above may be replaced by deuterium atoms. Ring A may contain up from zero to two substituents X and Y which represents any grouping that does not impart significant water solubility to the molecule. X and Y may for instance be (independently of each other) halogen atoms, nitro groups, more preferably alkyl and alkoxy groups or the esters or amides of carboxylic acid groups. Also useful are N alkyl sulfonamide groups. R₁ and R₂ may be a hydrogen or deuterium

atoms or a substituted hydroxy group especially a group that forms part of an ester function derived from an alkyl carboxylic acid or part of an actual function derived by reaction with an alkyl vinyl ether R_3 is an alkyl alkoxy or acylamino group

5 In another embodiment, markers of the present invention may be added to petroleum products that also contain a dye. The marker substance may be developed in a sample of the petroleum product with an acid as described above without a separate extraction step. In other words, the presence of a dye does not interfere with development and detection of a marker substance in accordance with present invention. Dyes that may be used in addition to marker substances include C.I. Solvent Red 23 and its ring alkylated homologues may also be used in the present invention. Ring alkylated homologues of C.I. Solvent Red 23 include C.I. Solvent Reds 24, 25, 26, 27, 16, and 164. C.I. Solvent Yellow 124 may also be used in the present invention.

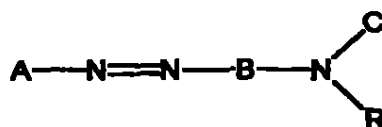
10

What is claimed is:

1. A composition comprising:
 - a) a petroleum product which forms an organic phase;
 - b) a marker substance dissolved in said petroleum product; and
 - c) a non-aqueous acid combined with said marker substance in said

5 organic phase to develop a detectable color.
2. A composition as recited in claim 1 wherein said acid is selected from the group consisting of alkyl, aryl and organic sulfonic acids.
3. A composition as recited in claim 2 wherein said acid is dodecylbenzene sulfonic acid.
4. A composition as recited in claim 2 wherein said acid is selected from the group consisting of alkyl and dialkyl phosphoric acids.
5. A composition as recited in claim 1 wherein said acid is selected from the group consisting of carboxylic acids with a pK_a value not more than 3.5.
6. A composition as recited in claim 1 where said acid is applied as a
solution in an organic solvent.
7. A composition as recited in claim 6 where the solvent is an aliphatic or aromatic hydrocarbon or alcohol.

8 A composition as recited in claim 1 wherein said marker substance is



wherein A B and C independently of each other are aromatic carbocyclic moieties N is nitrogen and R is an alkyl group or hydrogen atom

5

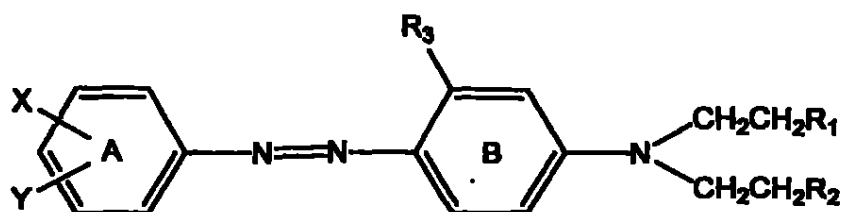
9 A composition as recited in claim 8 wherein A, B and C are selected independently of each other from the group consisting of benzene and naphthalene

10 A composition as recited in claim 9 wherein R is branched or unbranched C₁-C₂₀ alkyl group

11 A composition as recited in claim 9 wherein hydrogen atoms attached to rings A, B and C is substituted by one or more other atoms or groups that do not impart appreciable water solubility to the molecule

12 A composition as recited in claim 11 wherein Ring A is substituted with a component selected from the group consisting of halogen atoms nitro alkyl, alkoxy or hydroxy groups carboxylic esters carboxamide or sulfonamide groups

13 A marker composition as recited in claim 1 wherein the marker is



wherein any of the hydrogen atoms may be replaced by deuterium atoms; Ring A contains zero to two substituents, X and Y, wherein X and Y are any substituent
 5 that does not impart significant water solubility to the molecule; N alkyl sulfonamide groups. R_1 and R_2 , independently of each other, hydrogen, deuterium or a substituted hydroxy group; and R_3 is an alkyl, alkoxy, or acylamino group.

14. A composition as recited in claim 13 wherein said marker substance is N,N diethyl aminoazobenzene.

15. A composition as recited in claim 14 wherein substituents on said substituted hydroxy groups form part of an acetal structure obtained by reaction of said group with an alkyl vinyl ether.

16. A composition as recited in claim 13 wherein substituents on said substituted hydroxy group form part of an ester structure obtained by reaction of said group with an alkyl carboxylic acid, its halide or anhydride.

17. A composition as recited in claim 15 where the alkyl vinyl ether is isobutyl vinyl ether and said substance is C.I. Solvent Yellow 124.

18. A composition as recited in claim 13 wherein R_1 and R_2 are hydrogen atoms.

19. A composition as recited in claim 13 wherein one or more of the hydrogen atoms is replaced by a deuterium atoms.

20. A composition as recited in claim 1 wherein said petroleum product further contains a dye in addition to said marker substance.

21. A composition as recited in claim 20 where said dye is an 1,4 alkyl or substituted alkylamino anthraquinone compound.

22. A composition as recited in claim 20 where said dye is an alkyl derivative of phenyl azo phenyl azo 2 amino naphthalene.

23. A composition as recited in claim 20 where said dye is C.I. Solvent Red 23 and its ring alkylated homologues.

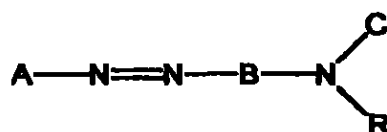
24. A composition comprising:

- a) a petroleum product which forms an organic phase;
- b) a marker substance dissolved in said petroleum product; and
- c) an acid having a pK_a value not more than 3.5 combined with said colorant in said organic phase to develop a detectable color.

25. A composition comprising:

- a) a petroleum product which forms an organic phase;
- b) a marker substance dissolved in said petroleum product; and
- c) an organic acid combined with said marker substance and petroleum product to develop a detectable color or fluorescence in said organic phase.

26. A marker for petroleum products of the following structure:



wherein A, B, and C, independently of each other, are aromatic carbocyclic moieties, N is nitrogen and R is an alkyl group or hydrogen atom.

5

27. A marker as recited in claim 26 wherein A, B, and C are selected, independently of each other, from the group consisting of benzene and naphthalene.

28. A marker as recited in claim 27 wherein R is branched or unbranched C₁, -C₂₀ alkyl group.

29. A marker as recited in claim 28 wherein hydrogen atoms attached to rings A, B and C is substituted, by one or more other atoms or groups that do not impart appreciable water solubility to the molecule.

30. A marker as recited in claim 29 wherein C is selected from the group consisting of halogen atoms, nitro, alkyl, alkoxy or hydroxy groups, carboxylic esters, carboxamide or sulfonamide groups.

31. A method of identifying a petroleum product containing an acid reactable marker comprising:

a) obtaining a sample of petroleum product containing an acid reactable marker;

5 b) adding to said sample a developing agent comprising a non-aqueous acid or solution to form a single phase in which said acid and marker combine to develop a detectable color.

c) detecting said color.

32. A method as recited in claim 31 wherein said marker is detected and quantified with a spectrophotometer.

33. A method as recited in claim 32 where said marker is fluorescent and detected and quantified by means of a spectrofluorimeter.

34. A method as recited in claim 33 wherein said marker is detected and quantified with a spectrofluorimeter.

35. A method as recited in claim 34 wherein said marker is isotopically labeled and said isotope is detected.

MARCADORES MOLECULARES PARA SISTEMAS DE SOLVENTES ORGÁNICOS

ANTECEDENTE DE LA INVENCION

En esta invención se revelan sustancias químicas cromogénicas novedosas
5 tales como marcadores moleculares para soluciones de solventes orgánicos,
especialmente productos del petróleo. También se revela un método para
sintetizar, detectar y cuantificar estas nuevas sustancias. Los métodos de
detección proporcionan una técnica mejorada y novedosa para detectar y
10 cuantificar algunas sustancias marcadoras conocidas. Con la presente
invención, se desarrolla color o fluorescencia en un sistema de una sola fase
que contiene el producto de petróleo, sin necesidad de un paso de extracción
separado.

En muchas ocasiones se han propuesto como marcadores o aditivos,
especialmente para combustibles derivados del petróleo, sustancias químicas
15 aceptadoras de protones que, a una concentración de la solución por debajo de
alrededor de 20 miligramos por litro, imparten poco o ningún color a los
solventes orgánicos. El marcador se disuelve en un líquido a identificar, y
luego es detectado al realizar una simple prueba química en el líquido marcado.
Las agencias gubernamentales algunas veces emplean los marcadores para
20 asegurarse de que se haya pagado el impuesto apropiado en grados
particulares de combustible. Las compañías petroleras también marcan sus
productos para ayudar a identificar a aquellos que han diluido o alterado sus
productos. Estas compañías con frecuencia incurren en grandes gastos para

asegurarse de que sus productos de petróleo marcados cumplan con ciertas especificaciones, por ejemplo, la volatilidad y el número de octanos, y de proporcionarle a sus productos paquetes de aditivos efectivos que contienen detergentes y otros componentes. Los consumidores confían en la marca y las designaciones de calidad del producto para asegurarse de que el producto que compran reúne la calidad deseada.

En forma tradicional, la presencia de estas sustancias se detecta y opcionalmente se cuantifica al extraer el combustible con una solución acuosa inmisible o significativamente acuosa de una sustancia ácida, cuya naturaleza puede variar según las características de la sustancia marcadora. El ácido reacciona con el compuesto básico para producir un catión intensamente coloreado en mayor o menor medida, fácilmente visible, que se disuelve en la fase ácida acuosa. Esta técnica se ilustra en la revelación de la Patente de EE.UU. Nro. 5.145.573.

También se puede medir la cantidad de sustancia marcadora en el extracto, por ejemplo, por espectrometría de absorción de luz visible, cuyos resultados luego se comparan con el estándar de referencia para determinar la concentración original del marcador básico en el combustible. Algunas veces es necesario realizar extracciones repetidas del combustible, típicamente dos o tres, para recuperar el marcador originalmente presente a fin de completar la cuantificación. Por consiguiente, también es relativamente simple remover el marcador del combustible marcado por esta reacción. Esto representa una desventaja para estas sustancias marcadoras básicas del arte previo; ya que individuos inescrupulosos pueden removerlas con relativa facilidad de los

combustibles a fin de engañar a las autoridades impositivas o a los consumidores individuales. Por ejemplo, la gasolina de octano inferior marcada puede lavarse para remover el marcador y permitir que el combustible se vuelva a vender como combustible *premium* sin marcar y a un precio mayor.

5 Alternativamente, al aceite combustible marcado #2, vendido libre de impuestos como petróleo para calefacción o combustible diesel para ferrocarriles o la agricultura, se le puede quitar el marcador para revenderlo al precio mucho mayor del combustible grabado con impuestos para motores diesel utilizado en las carreteras. Por lo tanto las agencias recaudadoras de impuestos se ven
10 privadas de sus ingresos. En los Estados Unidos, dichos ingresos han tenido un incremento de alrededor de 2 mil millones de dólares desde que se implementó un programa de marcadores en 1993.

Asimismo, la fase separada y extraída se puede clasificar como un residuo peligroso y presenta problemas de seguridad y de disposición legal,
15 especialmente cuando se realizan exámenes "en campo". Por otra parte, el combustible con el cual estaba en contacto puede haberse humedecido con agua, lo que hace indeseable su restitución a la fuente original presentando por lo tanto un problema adicional para la disposición de los residuos.

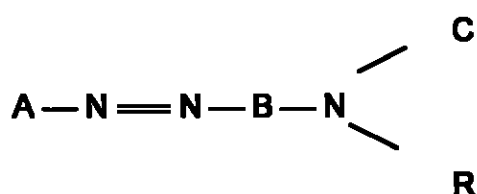
Al utilizar el agente de desarrollo de la presente invención, especialmente
20 soluciones alcohólicas o de hidrocarburos de un ácido sulfónico o fosfórico orgánico, el color indicativo o la fluorescencia del marcador se puede hacer totalmente e instantáneamente visible y puede cuantificarse sin la extracción del producto de petróleo.

La rapidez y la certeza del procedimiento de prueba es muy importante en las pruebas de campo para minimizar la demora de los camiones y el secuestro equivocado de vehículos. El rotulado isotópico también puede ser útil como un procedimiento analítico secundario para confirmar, independientemente, los resultados ya obtenidos por análisis cromogénico.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona composiciones que comprenden un producto de petróleo, el cual forma una fase orgánica, una sustancia marcadora disuelta en el producto de petróleo y un ácido no acuoso combinado con la sustancia marcadora en la fase orgánica para desarrollar un color detectable. También incluye composiciones que comprenden un producto de petróleo que forma una fase orgánica, una sustancia marcadora disuelta en el producto de petróleo, y un ácido para desarrollar un color o fluorescencia detectable en la fase orgánica.

También se proporcionan marcadores para los productos de petróleo. Éstos tienen la siguiente estructura:



Donde A, B, y C, independientemente entre sí, son mitades carbocíclicas aromáticas, N es nitrógeno y R es un grupo alquilo o átomo de hidrógeno. Asimismo, la presente invención proporciona métodos para identificar un

producto de petróleo que contiene un marcador que puede reaccionar con ácido al obtener primero una muestra del producto de petróleo que contiene un marcador que puede reaccionar con ácido, y luego agregar a esa muestra un agente desarrollador que comprende un ácido no acuoso o solución para formar una fase simple en la cual el ácido y el marcador se combinan para desarrollar un color detectable.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona aditivos o marcadores moleculares novedosos y agentes desarrolladores que se utilizan con los mismos. Los agentes desarrolladores también se pueden utilizar con marcadores preexistentes que reaccionan con un ácido. Los marcadores son esencialmente invisibles en productos de petróleo líquidos en un nivel efectivo de uso pero proporcionan un color distintivo y/o fluorescente cuando entran en contacto con un agente desarrollador apropiado de la presente invención. El procedimiento de la presente invención para desarrollar color o fluorescencia es simple de llevar a cabo en campo y los reactivos utilizados para desarrollar el color son fáciles de manipular y reciclar.

Con la presente invención, el procedimiento para detectar y cuantificar marcadores reactivos con ácido, para composiciones derivadas del petróleo, puede llevarse a cabo directamente en el producto de petróleo sin extracción de una fase acuosa. Esta reacción se logra preferentemente con una solución de ácido orgánico no acuosa que es miscible con ese producto del petróleo. Esta combinación produce una indicación visual instantánea o, si se desea, una

indicación por medio de instrumentos de la presencia de la sustancia marcadora. La concentración del marcador puede determinarse exactamente, por ejemplo, mediante procedimientos espectrofotométricos estándar. El procedimiento de la presente invención es más rápido y más conveniente que el uso de extracciones acuosas de ácido para producir un resultado cuantitativo y un período de tiempo prolongado para obtener separaciones de fase completas. El nuevo procedimiento también reduce potenciales problemas ambientales en la disposición ya que el producto marcado desarrollado puede devolverse a su fuente de origen; opcionalmente, con neutralización del desarrollador de ácido, con, por ejemplo, una amina alifática que es miscible con dicho producto de petróleo. También permite el uso de sustancias marcadoras reactivas con ácido que no se extraen fácilmente del producto de petróleo bajo condiciones ácidas acuosas.

Los reactivos desarrolladores de la presente invención generalmente se simbolizan con $R-OH$ donde el grupo OH es parte de una mitad ácida con un valor pK_a de 3,5 o menos y R es una mitad de mono alquilo o ácido aril sulfónico o un mono alquilo o ácido dialquil fosfórico.

Los ácidos preferidos para el desarrollo de marcadores son aquellos que son totalmente miscibles con el producto de petróleo. Asimismo, para el análisis cuantitativo la sal que desarrollan, por reacción con la sustancia marcadora, también debería ser completamente soluble en el combustible.

La elección final del ácido puede variar de un sistema a otro de acuerdo con los parámetros de solubilidad. Por ejemplo, las gasolinas de octano superior

frecuentemente contienen una cantidad substancial de hidrocarburos aromáticos que tienen buen poder de solvencia para la sustancia marcadora y el desarrollador. A la inversa, el combustible de queroseno y los aceites lubricantes son de naturaleza substancialmente alifáticos y/o alicíclicos y comparativamente tienen bajas propiedades de solvencia para muchas sustancias marcadoras y sus sales derivadas de la reacción con ácidos.

Aunque se pueden usar ácidos sulfónicos orgánicos como el ácido sulfónico de metano, se desean ácidos con una función orgánica más compleja con fines de miscibilidad. Se prefieren especialmente ácidos sulfónicos de benceno alquilado superior, en particular los ácidos sulfónicos de benceno sustituido con alquilo C_{10} - C_{20} de los cuales el más conveniente es el ácido sulfónico dodecilbenceno. Este compuesto se fabrica en forma extensiva como la base de muchos detergentes para lavandería y de otros detergentes. La cadena dodecilo puede ser lineal o ramificada, se prefieren los compuestos lineales ya que se biodegradan más fácilmente, ambos son completamente efectivos en nuestra invención.

Como alternativa a los ácidos sulfónicos, se pueden usar ésteres de mono o di alquilo o de arilo de ácido fosfórico como desarrolladores o reactivos de detección. Muchos de dichos compuestos se consiguen en forma industrial y, al igual que con los ácidos sulfónicos, la elección final depende de la compatibilidad del combustible particular con el sistema que se prueba. Un compuesto que tiene un amplio espectro de compatibilidad, y se prefiere especialmente, es el di(2 etilhexil) éster de ácido fosfórico.

La cantidad de desarrollador a utilizar en el procedimiento de detección es por lo menos un equivalente molar por mol de sustancia marcadora y preferentemente un exceso de 2 a 5 veces. El desarrollador ácido preferentemente se agrega en forma de una solución diluida en un hidrocarburo, alcohol o éter de glicol. Esto se debe a que la sustancia marcadora estará en una concentración de 100 mg/L o menos en el producto de petróleo y la cantidad molar del ácido desarrollador a utilizar será muy pequeña e inconveniente de agregar como sustancia no diluida. Para un combustible de gasolina, se recomienda un solvente bastante volátil, tal como tolueno, xileno, etanol o n-propanol. Para combustibles menos volátiles como el queroseno, puede preferirse 2 etil hexanol o 1 dodecano por su mayor compatibilidad con este tipo de sistema. Estos solventes también son adecuados para utilizar con aceites lubricantes y grasas. En el último caso, la concentración de ácido sulfónico de dodecilbenceno puede tener que incrementarse radicalmente debido a la presencia de otras bases, especialmente compuestos inorgánicos como hidróxido de litio, en las grasas. En términos generales, la proporción de ácido a sustancia marcadora puede variar en un amplio rango de concentraciones para optimizar el desarrollo del marcador en diferentes sistemas. La concentración de ácido utilizado en el presente método típicamente es mucho menor que el desarrollador alcohólico acuoso o acuoso/extractantes especificados en el arte previo.

El nivel de actividad del ácido en nuestra invención puede ser 0,05 molar o todavía menos. Esto contrasta con una concentración recomendada de ácido 2,5 – 3,0 molar utilizada en procedimientos de extracción. Por consiguiente,

nuestro reactivo desarrollador es menos corrosivo y potencialmente mucho menos peligroso de manipular que las recomendaciones del arte previo, especialmente en situaciones de pruebas de campo.

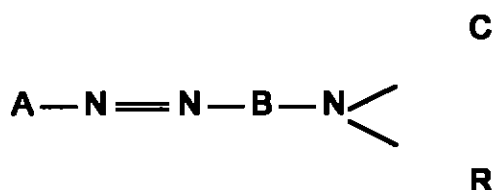
5 Los solventes adecuados para el desarrollador ácido incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, glicoles y éteres de glicol. Los alcoholes inferiores, tal como metanol, etanol y propanol son convenientes para este fin, particularmente cuando el producto de petróleo es gasolina, pero son mucho más preferidos hidrocarburos tales como el tolueno o xileno. Para el uso con otros productos de petróleo, por ejemplo la utilización junto con combustibles 10 diesel marcados, se prefiere un solvente menos volátil. En general, los hidrocarburos alifáticos y aromáticos superiores son particularmente valiosos en este sentido y especialmente el isooctano, dodecano y otros hidrocarburos alifáticos que presentan una combinación deseable de propiedades que incluyen buen poder de solvencia y miscibilidad con combustibles de petróleo, 15 baja presión de vapor a temperatura ambiente, altos puntos de inflamación y no mutagenicidad. Esta combinación minimiza los peligros de incendio y para la salud humana.

La concentración de ácidos en las soluciones de la presente invención pueden variar ampliamente. Es preferible que haya suficiente ácido presente para reaccionar con todo el marcador en la muestra de combustible. Por razones 20 prácticas se considera deseable una solución con un porcentaje de ácido en solvente de alrededor de 0-5-10%, preferentemente de alrededor de 1% para fines comerciales. Por lo tanto, un solvente constituirá corrientemente alrededor del 90-99% del desarrollador no acuoso.

10

Los reactivos desarrolladores de la presente invención se pueden utilizar, por ejemplo, con las novedosas sustancias marcadoras de esta invención o marcadores del arte previo, tal como Amarillo Solvente 56 o Amarillo Solvente 124.

5 Los aditivos o sustancias marcadoras novedosas preferidas de la invención son compuestos monoazo carbocíclicos aromáticos simbolizados por la siguiente estructura genérica:



10

Donde A, B y C son mitades carbocíclicas aromáticas, preferentemente benceno o naftaleno, N representa átomos de nitrógeno y R es un grupo alquilo o átomo de hidrógeno. R preferentemente es C₁-C₂₀ ramificado o no ramificado.

15

Los átomos de hidrógeno unidos a las unidades A, B y C pueden sustituirse, opcionalmente, por uno o más de otros átomos o grupos que no imparten a la molécula una apreciable solubilidad en agua. Los sustituyentes típicos pueden ser átomos halógenos, grupos nitro, alquilo, alcoxi o hidroxilo, ésteres carboxílicos, funciones carboxamida o sulfonamida. Son especialmente útiles sustituyentes tales como los grupos alquilo, que mejoran la solubilidad de la sustancia marcadora básica en solventes orgánicos, particularmente los hidrocarburos alifáticos que predominan en muchos combustibles de petróleo.

20

11/

Asimismo, donde se trata que la sustancia marcadora se queme como parte de un combustible, es muy deseable limitar su composición a átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno a fin de evitar la emisión de posibles contaminantes atmosféricos tal como óxidos de sulfuro y haluros de hidrógeno.

5 Los compuestos marcadores monoazo de la invención pueden prepararse mediante técnicas convencionales que incluyen ya sea la diazotización de una amina aromática primaria carbocíclica seguido del acoplamiento azo a una N arilamino bencenoamina o N aril naftalenoamina que está libre para experimentar el acoplamiento azo en la posición 4 del núcleo aromático con
10 respecto al sustituyente N aril amino en la posición 1.

Por razones prácticas y de economía las aminas primarias preferidas son anilina y su anillo de derivados alquilados, especialmente dodecilanilina. También son valiosos los ésteres de ácidos aminobenzoicos, siendo la función principal de los grupos éster mejorar la solubilidad de la sustancia marcadora
15 en solventes de hidrocarburo, particularmente los hidrocarburos alifáticos, nafténicos y alicíclicos que son los componentes principales de la gasolina, el combustible diesel, los aceites para calefacción doméstico y aceites lubricantes, y el queroseno.

Alternativamente, los compuestos preferidos de la invención pueden
20 sintetizarse mediante la diazotización de una 4 amino difenilamina seguido por su acoplamiento azo a un fenol o un fenol sustituido. Los fenoles de alquilo tienen un valor especial como componentes de acoplamiento por lo cual la elección apropiada de un grupo alquilo asegura que el compuesto resultante

JL

tenga buena solubilidad en los solventes de hidrocarburos alifáticos nafténicos y alicíclicos citados precedentemente.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar, sin limitación, el alcance de la invención.

5 Ejemplo 1

Un matraz de vidrio de un litro de capacidad agitado se carga con 50 gramos de hielo seguido de 28,1 gramos de ácido hidroclicrico al 32%. Se agregan en gotas 26,1 gramos de dodecil anilina en 50 ml de xileno mientras se agita la mezcla a 0° C. A continuaci3n se agregan 17,25 gramos de nitrito de sodio al 40% mientras se mantiene la temperatura por debajo de 5°C. Luego de mantener durante diez minutos una prueba positiva de sulfona, se agrega 10 ácido sulfámico para remover el exceso de nitrito de sodio. Se vuelca en la reacci3n 16,9 gramos de difenilamina en 50 ml de xileno y se agita. Se ajusta el pH a 3 mediante el agregado de formato de sodio. Luego de completarse el 15 acoplamiento se neutraliza la reacci3n con amoníaco y se deja reposar. Se remueve el agua y se dejar evaporar el solvente para proporcionar un producto crudo al 88,8%. 10 mg/L⁻¹ de la sustancia disuelta en el xileno adquirió un color violeta brillante cuando se hizo reaccionar con el ácido sulfónico de dodecilbenceno, con un máximo de absorci3n a 561 nanómetros (nm).

20 Ejemplo 2

Un matraz de vidrio de un litro de capacidad agitado se carga con 50 gramos de hielo seguido de 28,1 gramos de ácido hidroclicrico al 32% . Se agregan en gotas 26,1 gramos de dodecil anilina en 50 ml de xileno mientras se agita la

15

mezcla a 0° C. A continuación se agregan 17,25 gramos de nitrito de sodio al 40% mientras se mantiene la temperatura por debajo de 5°C. Luego de mantener durante diez minutos una prueba positiva de sulfona, se agrega ácido sulfámico para remover el exceso de nitrito de sodio. Se vuelcan en la reacción 18,3 gramos de N-metil difenil amina en 50 ml de xileno y se agita. Se ajusta el pH a 3 mediante el agregado de formato de sodio. Luego de completarse el acoplamiento la reacción se neutraliza con amoníaco y se deja reposar. Se remueve el agua y se dejar evaporar el solvente para proporcionar 92,1% de producto crudo. Este colorante es muy similar al del Ejemplo 1 excepto que desarrolla un violeta levemente más rojizo con un máximo de absorción a 559 nm.

Ejemplo 3

Un matraz de vidrio con capacidad para dos litros agitado se carga con 12 ml de hidróxido de sodio al 45% y 200 ml de agua seguido de 20,6 gramos de di-secbutil fenol. El recipiente se calienta a 70° C y luego se enfría a 50° C. Otro matraz de un litro se carga con 200 ml de agua, 28,1 gramos de ácido hidrocórico al 32% y 18,4 gramos de base 4-amino difenil amina y luego se calienta. Luego de que la amino difenilamina se transforma en su sal de hidrocioruro, la mezcla se enfría hasta 10° C y se agregan 17,25 gramos de nitrito de sodio al 40%. Luego de mantener durante diez minutos una prueba positiva de sulfona, se agrega ácido sulfámico para remover el exceso de nitrito de sodio. La solución de diazo difenilamina se agita en la solución de di-secbutilfenol mientras se mantiene un pH por encima de 12. Luego de completar el acoplamiento la solución se acidifica hasta un pH de 3 mediante el

14

agregado de ácido acético. A continuación el pH de la solución heterogénea se ajusta hasta 6,5. Se remueve el agua y se evapora el solvente para proporcionar un 93,0% de producto crudo. Una solución de 10 mg/L⁻¹ del producto adquirió un color azul rojizo con una absorción máxima a 588 nanómetros cuando se hizo reaccionar con ácido di 2-etilexil-fosfórico .

5

Ejemplo Nro.	Componente Diazo	Componente de acoplamiento	Aspecto visual protonado	Máxima Absorción NM
4	Dodecilarilina	1 Fenilamino Naftaleno	Azul	616
5	Dodecilarilina	3 metil difenilamina	Violeta	559
6	2 amino butilbenzoato	Difenil-amina	Rojo	543
7	4 amino butilbenzoato	Difenil-amina	Rojo azulado	549
8	4 amino difenilamina	4 nonil fenol	Azul Violeta	599

Además de las citadas sustancias marcadoras azo novedosas, la técnica inventiva también puede detectar y cuantificar en forma útil otros compuestos orgánicos básicos, recomendados en el arte previo como marcadores de combustibles, aunque anteriormente los mismos sólo han sido recomendados para la detección y otros por extracción con reactivos protogénicos acuosos o significativamente acuosos. Son de especial interés las bases generalmente incoloras o apenas coloreadas de triaril metano, xanteno, azino y otros colorantes relacionados. Estas bases se protonan para formar amonio , oxonio

10

y carbocationes. Las sustancias que se consiguen fácilmente incluyen carbinoles de triaril metano como Base Metil Violeta, lactonas de triaril metano como lactona de Violeta Cristal y Base Rodamina B y aminas como las bases Azul Victoria y Rojo Nilo A. Estos compuestos presentes en concentraciones de 0,1 a 200 mg/L⁻¹ en solventes orgánicos pero preferentemente 1 a 20 mg/L⁻¹ pueden hacerse reaccionar con ácidos no acuosos o soluciones esencialmente no acuosas de los mismos para producir cationes intensamente coloreados que absorben luz en el espectro visible a longitudes de onda removidos de aquellos que pueden provocar que un combustible o un aceite lubricante tengan visualmente un color entre amarillo y marrón (sic). En el caso de los combustibles muy oscuros, etc. la cuantificación de la substancia marcadora puede mejorarse al procesar un espectro de absorción lineal mediante una técnica de derivada, especialmente de segunda derivada.

Ejemplo 9

Se agrega una alícuota de una solución diluida de base Rodamina B, Rojo Solvente 49 C.I., en éter de glicol fenol, a aceite de alumbrado de queroseno agua blanca #1 para producir una solución incolora de 2 mg/L⁻¹ de la base Rodamina B. Se han agregado 100 mls del combustible a 10 mls de 1% de solución de ácido sulfónico dodecilbenceno grado técnico en dodecano. Se produce inmediatamente un color rosa fluorescente intenso con un máximo de absorción de 545 nanómetros (nm) y un máximo de emisión a 565 nm. Una concentración desconocida de base Rodamina B en un combustible puede cuantificarse por comparación con un estándar de referencia calibrado. Cuando están presentes solamente concentraciones muy bajas de Rodamina,

16

o el combustible tiene un subido color de fondo, la detección y cuantificación puede lograrse más fácilmente por espectrofluorometría en vez de por espectrofotometría.

Ejemplo 10

5 Se agrega un litro de gasolina sin plomo a 10 mls de una solución al 0,1% de base Violeta de Metilo, disuelto en etanol desnaturizado. Esto la marca con la base de colorante a una concentración de 10 mg/L^{-1} . Se mezclan bien 100 mls de la gasolina marcada con 900 mls de la gasolina premium sin marcar. 100 mls de esta mezcla se agregaron a 10 mls de 1% de solución de ácido fosfórico dietilhexil en xileno. Inmediatamente se desarrolla un color violeta que puede ser cuantificado por espectrofotometría para confirmar una concentración de

10 marcador de 1 mg/L^{-1} en la gasolina diluida. Si se agrega 1 ml de N,N dimetiletanolamina a la gasolina que ha desarrollado el color violeta, el color es descargado y el combustible recupera su aspecto anterior.

Ejemplo 11

15 Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo A, excepto que se sustituye una solución al 1% de ácido 1,1,1 tricloro acético por el ácido fosfórico di 2 etilhexil. Se obtiene la misma calificación de la sustancia marcadora Violeta de Metilo.

Ejemplo 12

20 Un litro de combustible para calefacción doméstico #2, ya coloreado a una concentración de 26 mg/L^{-1} con Unisol® Rojo Líquido BNM, según las

A

normas IRS de EE.UU., se marca con base de Azul Victoria B a una concentración de 5 mg/L⁻¹. A 100 ml del aceite para calefacción marcado se agregan 10 ml de una solución al 1% de ácido sulfónico dodecilbenceno en 2 etilheranol. El aspecto del combustible cambia inmediatamente de rojo a púrpura. Si una muestra del combustible desarrollado se escanea en un espectrofotómetro de absorción, se pueden medir las concentraciones relativas de rojo y azul.

Ejemplo 13

Si la base de Victoria Azul B ejemplificada en el Ejemplo C se reemplaza por la misma concentración del compuesto azo sintetizado de acuerdo con el Ejemplo 1, se obtiene una cuantificación similar de la tintura roja y el marcador.

Ejemplo 14

A 100 ml de combustible para calefacción doméstico coloreado con 4 mg/L de Rojo Solvente 164 C.I., según las normas de la Provincia de Ontario, Canadá, se le agregó 10 ml de una solución al 1% de ácido sulfónico dodecilbencénico. El aspecto del combustible cambia inmediatamente de un rojo naranja suave a un tono rojizo más intenso, debido a que la base de Amarillo Solvente 124 se convierte en un catión rojo magenta. Si la muestra de un combustible desarrollado se escanea en una espectrofotómetro de absorción y los resultados se procesan por una segunda derivada o componentes múltiples, se puede cuantificar la concentración del Rojo Solvente 164 y el Amarillo Solvente 124 en el combustible original. Este procedimiento de detección es mucho más rápido y más conveniente que la técnica existente

que incluye 2 o 3 extracciones consecutivas de la muestra de combustible con ácido hidrocórico acuoso, ya que luego de separar individualmente cada extracto éstos tienen que combinarse, luego posiblemente filtrarse, para remover las gotas de combustibles retenidas, antes de poder ser evaluados con la espectrofotometría.

Ejemplo 15

Una muestra de un marcador de combustible propuesto que conforma el Ejemplo 6 de WO99/67346 se sintetizó al realizar un acoplamiento azo en la dodecilanilina diazotizada con N,N dietil m-toluidina. El procedimiento para detectar la sustancia marcadora incluye la extracción del combustible que contiene a la misma con una mezcla de partes iguales en volumen de 10N ácido hidrocórico acuoso y alcohol etílico. La misma sustancia marcadora puede ser detectada con menos riesgo en la manipulación y en forma más conveniente al hacerla reaccionar con una solución anhidro de ácido sulfónico dodecibenceno como se describe en el Ejemplo 10 precedente.

Ejemplo 16

La anilina diazotizada se sometió a un acoplamiento azo con el éster de ácido butírico de N-fenil-N-etil etanolamina como en el Ejemplo 2 de la Patente de los EE.UU. Nro. 5.737.871 para producir un marcador de combustible propuesto. Según la reivindicación 6 de la misma patente, la presencia de la sustancia en el combustible se detecta por extracción con una solución acuosa acídica. La sustancia también puede hacerse reaccionar directamente en el combustible con un ácido anhidro en la presente invención para detectarla y cuantificarla

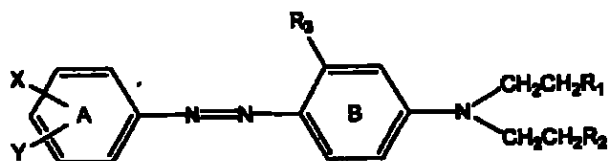
instantáneamente. Esto es más conveniente, insume menos tiempo y es menos peligroso que la extracción con ácido acuoso.

La invención del solicitante ha sido descrita en relación con las realizaciones preferidas. Se pueden hacer numerosas modificaciones a la invención descrita sin apartarse del alcance de la invención.

Ejemplo 17

Una muestra de 4 amino N 2' etilhexilbenceno sulfonamida se diazotizó y se hizo un acoplamiento azo con la NN dietilanilina. El producto es un sólido cristalino amarillo fácilmente soluble en la mayoría de los hidrocarburos. Una solución de 10 mg/L en gasolina sin colorear desarrolló un tinte rojo claro luego de la reacción con una solución diluida de ácido sulfónico dodecilbenceno.

Los marcadores útiles en la presente invención también están representados por la siguiente fórmula:



en donde cualquiera de los átomos de hidrógeno de la molécula simbolizada precedentemente puede ser reemplazada por átomos de deuterio. El anillo A puede contener desde cero hasta dos sustituyentes, X e Y, que representa cualquier grupo que no imparte a la molécula una significativa solubilidad en agua . Por ejemplo, X e Y pueden ser átomos halógenos (independientemente uno de otro), grupos nitro, más preferentemente grupos alquilo y alcoxi o los ésteres o amidas de grupos de ácido carboxílico. Son también útiles los grupos N alquil sulfonamida. R_1 y R_2 pueden ser un átomo de hidrógeno o deuterio o un grupo hidroxil sustituido, especialmente un grupo que forma parte de una función éster derivada de un ácido carboxílico alquilo o parte de una función real derivada por reacción con un éter de vinilo alquilo. R_3 es un grupo alquilo, alcoxi o acilamino.

En otra realización, se pueden agregar marcadores de la presente invención a productos de petróleo que también contienen un colorante. La sustancia marcadora puede desarrollarse en una muestra del producto de petróleo con un ácido, como se describió precedentemente, sin un paso de extracción separado. En otras palabras, la presencia de un colorante no interfiere con el desarrollo y detección de una sustancia marcadora de acuerdo con la presente invención. Los colorantes que pueden usarse además de las sustancias marcadoras, incluyen el Rojo Solvente 23 C.I. y su anillo de homólogos alquilados también puede usarse en la presente invención. El anillo de homólogos alquilados de Rojo Solvente 23 C.I. incluyen los Rojos Solvente C.I. 24, 25, 26, 27, 164 y 164:1. En la presente invención también se puede utilizar Amarillo Solvente 124 C.I.

21

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- a) Un producto de petróleo que forma una fase orgánica;
- b) Una sustancia marcadora disuelta en dicho producto de petróleo; y
- 5 c) Un ácido no acuoso combinado con dicha sustancia marcadora en dicha fase orgánica para desarrollar un color detectable.

2. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 1 caracterizada porque el ácido se selecciona del grupo que consiste en alquilo, arilo y ácidos sulfónicos orgánicos.

10 3. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 2 caracterizada porque el ácido es ácido sulfónico dodecilbenceno.

4. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 2 caracterizada porque dicho ácido se selecciona del grupo que consiste en ácidos fosfóricos de alquilo y dialquilo.

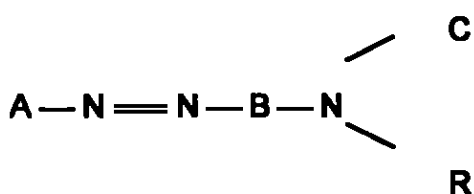
15 5. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 1 caracterizada porque dicho ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido carboxílico con un valor pK_a no mayor que 3,5.

6. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 1 caracterizada porque dicho ácido se aplica como una solución en un solvente orgánico.

20 7. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 6 caracterizada porque el solvente es un hidrocarburo alifático o aromático o alcohol.

22

8. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 1 caracterizada porque dicha substancia marcadora es:



5

En donde A, B, y C, independientemente uno de otro, son mitades carbocíclicas aromáticas, N es nitrógeno y R es un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno.

9. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 8 caracterizada porque A, B y C se seleccionan, independientemente uno de otro, del grupo que consiste en benceno y naftaleno.

10

10. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 9 caracterizada porque R es un grupo alquilo C₁-C₂₀ ramificado o no ramificado.

15

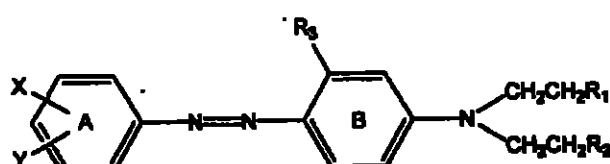
11. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 9 caracterizada porque los átomos de hidrógeno unidos a los anillos A, B y C son sustituidos por uno o más de otros átomos o grupos que no le imparten a la molécula una solubilidad al agua apreciable.

20

12. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 11 caracterizada porque el Anillo A se sustituye con un componente seleccionado del grupo que consiste en átomos halógenos, grupos nitro, alquilo, alcoxi o hidroxilo, ésteres carboxílicos, grupos carboxamida o sulfonamida.

28

13. Una composición marcadora tal como se reivindica en la reivindicación 1 caracterizada porque el marcador es:



5

en donde cualquiera de los átomos de hidrógeno puede reemplazarse por átomos de deuterio; el anillo A contiene de cero a dos sustituyentes, X e Y, en donde X e Y son cualquier sustituyente que no le imparte a la molécula significativa solubilidad en agua; N grupos sulfonamida alquilo. R₁ y R₂ independientemente uno de otro, hidrógeno, deuterio o un grupo hidroxil sustituido; y R₃ es un grupo alquilo, alcoxi o acilamino.

10

14. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 13 caracterizada porque la sustancia marcadora es N,N dietil aminoazobenceno.

15

15. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 14 caracterizada porque los sustituyentes en dichos grupos hidroxil sustituidos forman parte de una estructura acetal obtenida por reacción de dicho grupo con un éter de vinilo alquilo.

16. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 13 caracterizada porque los sustituyentes en dicho grupo hidroxil sustituido forman parte de una estructura éster obtenida por reacción de dicho grupo con un ácido carboxílico de alquilo, su haluro o anhídrido.

5 17. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 15 caracterizada porque el éter de vinilo alquilo es éter de vinilo isobutilo y dicha sustancia es Solvente Amarillo 124 C.I.

18. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 13 caracterizada porque R_1 y R_2 son átomos de hidrógeno.

10 19. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 13 caracterizada porque uno o más de los átomos de hidrógeno se reemplazan por átomos de deuterio.

20. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 1 caracterizada porque el producto de petróleo contiene un colorante además de la sustancia
15 marcadora.

21. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 20 caracterizada porque el colorante es 1,4 alquilo o compuesto de antraquinona alquilamino sustituida.

22. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 20
20 caracterizada porque dicho colorante es un derivado alquilo de fenil azo fenil azo 2 amino naftaleno.

25

23. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 20 caracterizada porque dicho colorante es Solvente Rojo 23 C.I. y su anillo de homólogos alquilados.

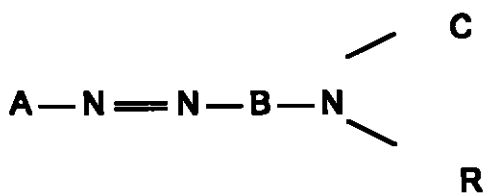
24. Una composición que comprende:

- 5
- a) un producto de petróleo que forma una fase orgánica;
 - b) una sustancia marcadora disuelta en dicho producto de petróleo; y
 - c) un ácido que tiene un valor pK_a no mayor que 3,5 combinado con dicho colorante en dicha fase orgánica para desarrollar un color detectable.

10 25. Una composición que comprende:

- a) un producto de petróleo que forma una fase orgánica;
 - b) una sustancia marcadora disuelta en dicho producto de petróleo; y
 - c) un ácido orgánico combinado con dicha sustancia marcadora y producto de petróleo para desarrollar un color o fluorescencia detectable en dicha fase orgánica.
- 15

26. Un marcador para productos de petróleo de la siguiente estructura:



En donde A, B y C, independientemente uno de otro, son mitades carbocíclicas, N es nitrógeno y R es un grupo alquilo o átomo de hidrógeno.

5 27. Un marcador tal como se reivindica en la reivindicación 26 caracterizado porque A, B y C se seleccionan independientemente uno de otro, del grupo que consiste en benceno y naftaleno.

28. Un marcador tal como se reivindica en la reivindicación 27 caracterizado porque R es un grupo alquilo C_1 , $-C_{20}$ ramificado o no ramificado.

10 29. Un marcador tal como se reivindica en la reivindicación 28 caracterizado porque los átomos de hidrógeno unidos a los anillos A, B y C se sustituyen por uno o más de otros átomos o grupos que no imparten a la molécula una solubilidad en agua apreciable.

15 30. Un marcador tal como se reivindica en la reivindicación 29 caracterizado porque C se selecciona del grupo que consiste en átomos halógenos, grupos nitro, alquilo, alcoxi o hidroxí, ésteres carboxílicos, grupos carboxamida o sulfonamida.

31. Un método para identificar un producto de petróleo que contiene un marcador que puede reaccionar con ácido, el cual comprende:

20 a. Obtener una muestra de producto de petróleo que contiene un marcador que puede reaccionar con ácido;

21

b. Agregar a dicha muestra de un agente desarrollador que comprende un ácido no acuoso o solución para formar una fase simple en la cual dicho ácido

y marcador se combinan para desarrollar un color detectable.

5 c. Detectar dicho color.

32. Un método tal como se reivindica en la reivindicación 31 caracterizado porque dicho marcador se detecta y cuantifica con un espectrofotómetro.

33. Un método tal como se reivindica en la reivindicación 32 caracterizado porque dicho marcador es fluorescente y se detecta y cuantifica por medio de un espectrofluorímetro.

10

34. Un método tal como se reivindica en la reivindicación 33 caracterizado porque dicho marcador se detecta y cuantifica con un espectrofluorímetro.

35. Un método tal como se reivindica en la reivindicación 34 caracterizado porque dicho marcador está etiquetado isotópicamente y dicho isótopo se detecta.

15

RESUMEN

Marcadores incoloros para productos de petróleo y método y composición para detectarlos.

SEP 22 2003

62

PATENT COOPERATION TREATY

DOCKETED

Date 9.25.03

By pm

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:
JOHN N. COULBY
COLLIER SHANNON SCOTT, PLLC
3050 K STREET, N.W., SUITE 400
WASHINGTON, DC 20007

PCT

WRITTEN OPINION

(PCT Rule 66)

Date of Mailing (day/month/year) 17 SEP 2003	
Applicant's or agent's file reference 50020-00610	REPLY DUE within 1 month/days from the above date of mailing
International application No. PCT/US01/26636	International filing date (day/month/year) 28 August 2001 (28.08.2001)
Priority date (day/month/year)	
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC IPC(7): and US Cl.: Applicant UNITED COLOR MANUFACTURING, INC.	

- This written opinion is the first (first, etc.) drawn by this International Preliminary Examining Authority.
- This opinion contains indications relating to the following items:
 - ☒ Basis of the opinion
 - ☐ Priority
 - ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
 - ☐ Lack of unity of invention
 - ☒ Reasoned statement under Rule 66.2 (a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
 - ☐ Certain documents cited
 - ☐ Certain defects in the international application
 - ☐ Certain observations on the international application
- The applicant is hereby invited to reply to this opinion.

When? See the time limit indicated above. ~~The applicant may, before the expiration of that time limit, request this Authority to grant an extension. See rule 66.3(d).~~

How? By submitting a written reply, accompanied, where appropriate, by amendments, according to Rule 66.4. For the form and the language of the amendments, see Rules 66.8 and 66.9.

Also For an additional opportunity to submit amendments, see Rule 66.4. For the examiner's obligation to consider amendments and/or arguments, see Rule 66.4 bis. For an informal communication with the examiner, see Rule 66.6

If no reply is filed, the international preliminary examination report will be established on the basis of this opinion.
- The final date by which the international preliminary examination report must be established according to Rule 69.2 is: _____.

Name and mailing address of the IPEA/US Mail Stop PCT, Attn: IPEA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703)305-3230	Authorized officer Mark Bell  Telephone No. 703-308-0661
--	--

Form PCT/IPEA/40R (current changes) 1/2001

WRITTEN OPINION

International application No

PCT/US01/26636

I Basis of the opinion

1 With regard to the elements of the international application.*

- ☐ the international application as originally filed
- ☐ the description.
 pages _____ as originally filed
 pages _____ filed with the demand
 pages _____ filed with the letter of _____
- ☐ the claims
 pages _____ as originally filed
 pages _____ as amended (together with any statement) under Article 19
 pages _____ filed with the demand
 pages _____ filed with the letter of _____
- ☐ the drawings
 pages _____ as originally filed
 pages _____ filed with the demand
 pages _____ filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description
 pages _____ as originally filed
 pages _____ filed with the demand
 pages _____ filed with the letter of _____

2 With regard to the language all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23 1(b))
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48 3(b))
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rules 55 2 and/or 55 3)

3 With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the written opinion was drawn on the basis of the sequence listing

- ☐ contained in the international application in printed form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

4 ☐ The amendments have resulted in the cancellation of

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims Nos _____
- ☐ the drawings sheets/figs _____

5 ☐ This opinion has been drawn as if (some of) the amendments had not been made since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70 2(c))

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this opinion as "originally filed"

WRITTEN PINION

International application No
PCT/US01/26636**V Reasoned statement under Rule 66.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement****1 STATEMENT**

Novelty (N)	Claims <u>1-35</u>	YES
	Claims <u>NONE</u>	NO
Inventive Step (IS)	Claims <u>NONE</u>	YES
	Claims <u>1-35</u>	NO
Industrial Applicability (IA)	Claims <u>1-35</u>	YES
	Claims <u>NONE</u>	NO

2. CITATIONS AND EXPLANATIONS

Claims 1-35 lacks an inventive step under PCT Article 33(3) as being obvious over Miyajima et al. Miyajima et al teach an erasable ball-point ink comprising a rubber component, a volatile solvent, a pigment and a nonvolatile solvent. The ink further comprises at least one dispersant which is completely soluble in the volatile solvent and which is selected from the group consisting of alkyl phosphate esters, amines and oxyethyleneoxypropylene block copolymers (abstract and col. 1 line 66-col. 2 line 58). The solvent may be an aliphatic hydrocarbon, such as iso-hexane, n-decane, petroleum solvents including solvent naphtha, aromatic hydrocarbons present in the amount of 20 to 40 percent by weight (col. 3 lines 10-20). The nonvolatile solvent may be a petroleum lubricating oils, plasticizers which are present in the amount of 17 to 38 percent by weight (col. 3 lines 45-55). The reference further teaches that a finely divided particle of an inorganic compound that is inactive to other ink components and has a particle size of 0.002 microns to 1.5 microns (col. 3 lines 64-68).

Claims 1-35 lacks an inventive step under PCT Article 33(3) as being obvious over Miyajima et al. Miyajima et al teach an erasable ball-point ink comprising a rubber component, a volatile solvent, a pigment and a nonvolatile solvent which additionally contains fine powder of silicon dioxide formed by the hydrolysis. The ink further comprises at least one dispersant which is completely soluble in the volatile solvent and which is selected from the group consisting of alkyl phosphate esters, amines and oxyethyleneoxypropylene block copolymers (abstract and col. 2 line 33-38). The solvent may be an aliphatic hydrocarbon, such as iso-hexane, n-decane, petroleum solvents including solvent naphtha, aromatic hydrocarbons present in the amount of 20 to 40 percent by weight (col. 4 lines 10-20). The nonvolatile solvent may be a petroleum lubricating oils, plasticizers which are present in the amount of 17 to 38 percent by weight (col. 4 lines 45-53). The reference further teaches that a finely divided particle of an inorganic compound that is inactive to other ink components and has a particle size of 0.002 microns to 1.5 microns (col. 3 lines 64-68).

NEW CITATIONS

WRITTEN OPINION

International application No
PCT/US01/26636

Supplemental Box
(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

TIME LIMIT
The time limit set for response to a Written Opinion may not be extended. 37 CFR 1.484(d) Any response received after the expiration of the time limit set in the Written Opinion will not be considered in preparing the International Preliminary Examination Report

FORMULARIO DEL TRATADO DE COOPERACION EN MATERIA DE
PATENTES (PCT)

Proveniente de la AUTORIDAD EXAMINADORA PRELIMINAR
INTERNACIONAL
OPINIÓN ESCRITA

Fecha de envío 17 de septiembre de 2003

Referencia del agente 50020-00610 Respuesta vence dentro
de 1 mes desde la fecha de envío consignada arriba
Solicitud Internacional Número PCT/US01/26636 Fecha de
presentación internacional 28 de agosto de 2001
(28/08/2001)

Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o
clasificación nacional e IPC IPC (7) (en blanco) y Clase
de E E U U (en blanco)

Solicitante UNITED COLOR MANUFACTURING, INC

1 Esta opinión por escrito es la primera realizada por
esta Autoridad Examinadora Preliminar Internacional

2 Esta opinión contiene indicaciones relacionadas con
los siguientes aspectos I Bases para la opinión V
Fundamentos bajo la Regla 66,2 (a) (11) respecto de la
novedad, altura inventiva o aplicación industrial

3 El solicitante deberá responder a este informe ver
límite de tiempo especificado arriba

Nombre y dirección postal del IPEA/US Mail Stop PCT,
Atención IPEA/US, Comisario de Patentes, P O Box 1450,
Alexandria, Virginia 22313-1450 Fax 703-305-3230
Firma del oficial autorizado Mark Bell, teléfono 703
308 0661

Opinión escrita

V Informe fundado bajo la Regla 66 2 (a) (11) respecto a
novedad, altura inventiva o aplicación industrial citas y
explicaciones que fundan tal informe

1 Informe

Novedad (N) reivindicaciones 1-35 Sí A ninguna
reivindicación se le aplica NO

Altura inventiva (IS) A ninguna reivindicación se le aplica
Sí Reivindicaciones 1-35 NO

Aplicación Industrial (IA) reivindicaciones 1-35 Sí A
ninguna reivindicación se le aplica NO

2 Citas y explicaciones

Las reivindicaciones 1-35 carecen altura inventiva bajo el
artículo del PCT 33 (3) por ser obvias en vista de Miyajima
y otros Miyajima y otros enseñan una tinta para bolígrafo
borrable que comprende un componente de goma, un solvente
volátil, un pigmento y un solvente no volátil La tinta

comprende asimismo al menos un disolvente que es completamente soluble en el solvente volátil y que se selecciona del grupo formado por ésteres de fosfato alquilo aminas y copolímeros en bloque oxitileno-oxipropileno (resumen y columna 1, línea 66 a columna 2, línea 58) El solvente pueden ser hidrocarburos alifáticos tales como solventes de petróleo iso-hexano, n-decano, que incluyen nafta solvente, hidrocarburos aromáticos presentes en una cantidad del 20 a 40 por ciento en peso (columna 3, líneas 10-20) El solvente no volátil pueden ser aceites lubricantes de petróleo plasticizadores presentes en una cantidad del 17 al 38 por ciento en peso (columna 3, líneas 45 a 55) Esta referencia enseña asimismo una partícula finamente dividida de un compuesto inorgánico que no es activo frente a otros componentes de tinta y que tiene un tamaño de partícula de 0,002 micrones a 1,5 micrones (columna 3, líneas 64 a 68)

Las reivindicaciones 1-35 carecen de altura inventiva bajo el artículo del PCT 33 (3) por ser obvias en vista de Miyajima y otros Miyajima y otros enseñan una tinta para bolígrafo borrable que comprende un componente de goma, un solvente volátil, un pigmento y un solvente no volátil que contiene además polvo fino de dióxido de silicón formado por la hidrólisis La tinta comprende asimismo al menos un disolvente que es completamente soluble en el solvente volátil y que se selecciona del grupo formado por ésteres de fosfato alquilo, aminas y copolímeros en bloque oxitileno-oxipropileno (resumen y columna 2, líneas 33 a 38) El solvente puede ser un hidrocarburo alifático tal como solventes de petróleo iso-hexano, n-decano que incluyen nafta solvente, hidrocarburos aromáticos presentes en la cantidad del 20 a 40 por ciento en peso (columna 4 líneas 10-20) El solvente no volátil puede ser un aceite lubricante de petróleo plasticizadores que están presentes en una cantidad de 17 a 38 por ciento en peso (columna 4, líneas 45 a 53) La referencia enseña asimismo una partícula finamente dividida de un compuesto inorgánico que no es activo frente a otros componentes de tinta y que tiene un tamaño de partícula de 0,002 micrones a 1,5 micrones (columna 3, líneas 64-68)

NOV 20 2003

68

PATENT COOPERATION TREATY **DOCKETED**

Date 11 28 03
By [Signature]

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To
RICHARD H KJELDGAARD
COLLIER SHANNON SCOTT PLLC
3050K STREET N W SUITE 400
WASHINGTON DC 20007

PCT
NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

Date of Mailing
(day/month/year) **19 NOV 2003**

Applicant's or agent's file reference

50020-00610

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No

International filing date (day/month/year)

Priority date (day/month/year)

PCT/US01/26636

28 August 2001 (28 08 2001)

Applicant

UNITED COLOR MANUFACTURING INC

- 1 The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes if any established on the international application.
- 2 A copy of the report and its annexes if any is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices
- 3 Where required by any of the elected Offices the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.

4 REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices)(Article 39(1))(see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301)

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices see Volume II of the PCT Applicant's Guide

Name and mailing address of the IPEA/US

Mail Stop PCT Attn. IPEA/US
Commissioner for Patents
P O Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No (703)305-3230

Authorized officer

Mark Bell

Telephone No. 703-308-0651

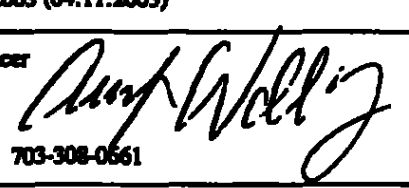
[Signature]

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 50020-00610	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/US01/26636	International filing date (day/month/year) 28 August 2001 (28.08.2001)	Priority date (day/month/year)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC IPC(7): C09D 11/00; C07C 7/20 and US Cl.: 106/31.15,31.17,31.19,31.64,31.8,31.32,31.51;585/2		
Applicant UNITED COLOR MANUFACTURING, INC.		
1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet. ☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>10</u> sheets. 3. This report contains indications relating to the following items: I ☒ Basis of the report II ☐ Priority III ☐ Non-establishment of report with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV ☐ Lack of unity of invention V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI ☐ Certain documents cited VII ☐ Certain defects in the international application VIII ☐ Certain observations on the international application		
Date of submission of the demand 21 May 2003 (21.05.2003)	Date of completion of this report 04 November 2003 (04.11.2003)	
Name and mailing address of the IPEA/US Mail Stop PCT, Attn: IPEA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703)305-3230	Authorized officer Mark Bell  Telephone No. 703-308-0661	

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description:
 pages 1-4, 6-9, 16 and 17 _____ as originally filed
 pages NONE _____, filed with the demand
 pages 5 and 10-15 _____, filed with the letter of 17 October 2003 (17.10.2003)
- ☒ the claims:
 pages 19, 20 and 23 _____, as originally filed
 pages NONE _____, as amended (together with any statement) under Article 19
 pages NONE _____, filed with the demand
 pages 18, 21 and 22 _____, filed with the letter of 17 October 2003 (17.10.2003)
- ☒ the drawings:
 pages none _____, as originally filed
 pages NONE _____, filed with the demand
 pages NONE _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages NONE _____, as originally filed
 pages NONE _____, filed with the demand
 pages NONE _____, filed with the letter of _____.

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in printed form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/US01/26636

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. STATEMENT

Novelty (N)	Claims <u>1-35</u>	YES
	Claims <u>NONE</u>	NO
Inventive Step (IS)	Claims <u>1-35</u>	YES
	Claims <u>NONE</u>	NO
Industrial Applicability (IA)	Claims <u>1-35</u>	YES
	Claims <u>NONE</u>	NO

2. CITATIONS AND EXPLANATIONS

Claims 1-35 meet the criteria set out in PCT Article 33(2)-(4), because the prior art does not teach or fairly suggest a composition comprising: a) a petroleum product which forms an organic phase; b) a marker substance dissolved in petroleum product and c) a non-aqueous acid combined with the marker substance in the organic phase to develop a detectable color.

NEW CITATIONS

FORMULARIO DEL TRATADO DE COOPERACION EN MATERIA DE
PATENTES (PCT)

AUTORIDAD EXAMINADORA PRELIMINAR INTERNACIONAL
NOTIFICACIÓN DE LA TRANSMISIÓN DEL INFORME DE EXAMEN
PRELIMINAR INTERNACIONAL

Fecha de envío: 19 de noviembre de 2003

Referencia del agente: 50020-00610. Solicitud Internacional
Número PCT/US01/26636. Fecha de presentación internacional:
28 de agosto de 2001 (28/08/2001). Solicitante: UNITED
COLOR MANUFACTURING, INC.

Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o
clasificación nacional e IPC: IPC (7): C09D 11/00; C07C
7/20 y Clase de E.E.U.U.: 106/31.15, 31.17, 31.19, 31.64,
31.8, 31.32, 31.51; 585/2

Solicitante: UNITED COLOR MANUFACTURING, INC.

1. Este informe de examen preliminar internacional ha sido
preparado por esta Autoridad examinadora preliminar
internacional y es transmitido al solicitante de acuerdo
con el artículo 36.

Este INFORME posee un total de 3 hojas, incluyendo esta
portada.

2. Este informe también está acompañado por sus ANEXOS, es
decir, hojas de la memoria descriptiva, reivindicaciones
y/o dibujos que han sido corregidas y son la base para este
informe y/o hojas que contienen las rectificaciones que se
hayan hecho ante esta Autoridad (ver Regla 70.16 y apartado
607 de las Instrucciones Administrativas bajo el PCT).

Las hojas ANEXAS constituyen un total de 10 hojas.

3. Este informe contiene indicaciones relacionadas con los
siguientes aspectos:

I. Base del informe.

Fecha de presentación de la solicitud (demand): 21 de mayo
de 2003 (21/05/2003). Fecha de terminación del presente
informe: 4 de noviembre de 2003 (4/11/2003). Nombre y
dirección postal del IPEA/US: Mail Stop PCT, Atención:
IPEA/US, Comisario de Patentes, P.O. Box 1450, Alexandria,
Virginia 22313-1450. Fax: 703-305-3230. Firma del oficial
autorizado: Mark Bell, teléfono 703 308 0661.

I. Base del informe.

1. Con respecto a los elementos de la solicitud
internacional: La solicitud internacional tal y como se
presentó originalmente, la descripción páginas 1-4, 6-9, 16
y 17 tal y como se presentaron originalmente. Ninguna
página presentada con la solicitud (demand), páginas 5 y

10-15 presentadas con la carta del 17 de octubre de 2003 (17/10/2003).

Las reivindicaciones: páginas 19, 20 y 23 tal y como se presentaron originalmente. Ninguna página corregida (junto con alguna declaración) bajo el artículo 19, ninguna página presentada con la solicitud (demand), páginas 18, 21 y 22 presentadas con la carta del 17 de octubre de 2003 (17/10/2003).

Los dibujos: ninguna página tal y como se presentaron originalmente. Ninguna página presentada con la solicitud (demand), ninguna página presentada con la carta de (en blanco).

V. Informe fundado bajo la Regla 66.2 (a) (ii) respecto a novedad, altura inventiva o aplicación industrial; citas y explicaciones que fundan tal informe.

1. Informe:

Novedad (N) reivindicaciones 1-35 Sí. A ninguna reivindicación se le aplica NO.

Altura inventiva (IS) reivindicaciones 1-35 Sí. A ninguna reivindicación se le aplica NO.

Aplicación Industrial (IA) reivindicaciones 1-35 Sí. A ninguna reivindicación se le aplica NO.

2. Citas y explicaciones:

Las reivindicaciones 1 a 35 cumplen con el criterio detallado en el artículo 33 (2)-(4) del PCT ya que el arte previo no enseña ni sugiere una composición que comprende:

a) un producto de petróleo que forma una fase orgánica; b) una sustancia marcadora disuelta en un producto de petróleo y c) un ácido no acuoso combinado con la sustancia marcadora en la fase orgánica para desarrollar un color detectable.

15

Fecha

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
20 March 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/022942 A1

- (51) International Patent Classification: C09D 11/00, C07C 7/20
- (21) International Application Number: PCT/US01/26636 ✓
- (22) International Filing Date: 28 August 2001 (28.08.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (71) Applicant: UNITED COLOR MANUFACTURING, INC. [US/US]; Suite 205, 630 Newtown-Yardley Road, Newton, PA 18940 (US).
- (72) Inventors: SMITH, Michael, J.; 98 Colonial Drive, Newton, PA 189402 (US). DESAI, Bharat; 4 Ash Court, Ringwood, NJ 07456 (US). FREDERICO, Justin, C.; 116 Hidden Forest Court, Fairless Hills, PA 19030 (US).
- (74) Agent: KJELDGAARD, Richard, H.; Collier Shannon Scott, PLLC, Suite 400, 3050 K Street, N.W., Washington, DC 20007 (US).
- (81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/022942 A1

(54) Title: MOLECULAR TAGS FOR ORGANIC SOLVENT SYSTEMS

(57) Abstract: Colorless markers for petroleum products and methods and composition for detecting them.



2020
Bogotá, D.C.,



76
Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Doctor(a):
MARGARITA CASTELLANOS
Apoderado (a)

Oficio N° 5189

ASUNTO:

Radicación N°	04 - 12285
Solicitud Internacional	PCT/US01/26636
Fecha Inicio fase nacional	28/03/2004
Trámite	011
Evento	379
Actuación	430
Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486).
- La solicitud no contiene la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar Internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT).

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 21 MAYO 2004

202059

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 382 2695
E-mail: Info@slc.gov.co
www.slc.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia