

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.
ABOGADOS
AGENTES DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL
Carrera 9 No. 93-09
Bogotá-Colombia

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 04012285 00000002 Folios: 37
Fecha (JUB): 2004-07-06 14:40:02
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NAC1 444 REPUESTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Señora

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Comercio, Desarrollo Industria y Turismo

E. S. D.

Ref.: Expediente No. 04.012.285

Solicitud de Patente PCT entrada fase nacional para:

"MARCADORES MOLECULARES PARA SISTEMAS DE SOLVENTES ORGANICOS"

Solicitante: **UNITED COLOR MANUFACTURING, INC.**

RESPUESTA AL EXAMEN DE FORMA

MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO, mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pie de mi firma, en atención a su oficio No. 5189 notificado el 21 de Mayo de 2004 y estando dentro del término concedido, atentamente me permito dar respuesta al mismo de la siguiente manera :

Establece el funcionario examinador lo siguiente:

- "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"*.
- "la solicitud no contiene la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional"*.

Con el objeto de atender a las anteriores observaciones, me permito presentar los siguientes documentos:

- Copia auténtica de los documentos de cesión de los inventores debidamente notarizados y legalizados por Apostilla.

- Presento la traducción de los anexos (10 hojas) del reporte del examen preliminar internacional. Sin embargo, informamos a su Despacho que dichos anexos corresponden a la corrección de errores tipográficos, que fueron corregidos al momento de presentar la solicitud.

Cumplido así con lo dispuesto, atentamente solicito a Ud. se continúe con el trámite correspondiente a esta solicitud de Patente de Invención.

Del Señor Jefe,


Margarita Castellanos Abondano

C.C. No. 39.779.654 de Usaquén

T.P.A. No. 70819 del C. Sup. de la Judicatura

Carrera 9 No. 93 - 09 - Santa Fe de Bogotá

Teléfonos: 610 74 80 y 610 74 60

Santa Fe de Bogotá, D.C.,

08 JUL. 2004

xgt/4907-FNPCT

P A T E N T S

4907

79 1

CESION

El (los) suscrito (s)
MICHAEL J SMITH

en consideración al pago de la suma de
(US\$ 1,00) que he(mos)
recibido por el presente documento cede
(cedemos) a
UNITED COLOR MANUFACTURING, INC

una compañía constituida de conformidad con las
leyes de PENNSYLVANIA

con oficinas en
660 Newtown-Yardley Road, Suite 205
Newtown, Pennsylvania 18940
todos los derechos y títulos sobre la invención
denominada
MARCADORES MOLECULARES PARA SISTEMAS DE
SOLVENTES ORGANICOS

EL CESIONARIO firma también el presente y
declara que acepta dicha cesión

Dado y firmado hoy 3 de Marzo de 2004

en Newtown, PA, ESTADOS UNIDOS DE AME
RICA

ASSIGNMENT

The undersigned
MICHAEL J SMITH

In consideration of the sum of
(US\$ 1 00) the receipt of which
is hereby acknowledged by these presents do sell
assign and transfer unto

United Color Manufacturing, Inc
a corporation organized under the laws of
Pennsylvania

having a place of business at
660 Newtown-Yardley Road Suite 205
Newtown, Pennsylvania 18940
all rights and title to the invention related to
MOLECULAR TAGS FOR ORGANIC SOLVENT SYSTEMS

THE ASSIGNEE signs these presents and declares
that accepts the aforesaid assignment

Given and signed this March 3^d 2004

in Newtown, PA USA
Michael J Smith

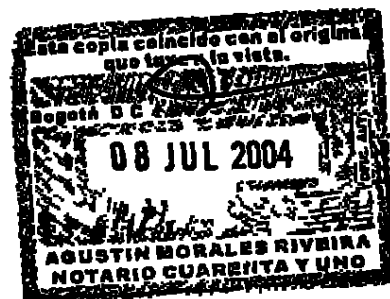
Inventors

Assignee

ALVARO CASTELLANOS M & CIA

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 8 No. 53-59 - P.O. Box 6348 Bogotá, Colombia
Tels. (571) 610 74 80 / 60 / 60 Fax (571) 610 67 00 e-mail: amcast@super.net.co



P A T E N T S

30
89

CERTIFICADO NOTARIAL INVENTORE(S)

Yo Notario Público CERTIFICO que el

3
de Marzo de 2004

Compareció (eron) ante mí

MICHAEL J SMITH

a quien(es) conozco y de quien (es) me consta
que tiene (n) capacidad legal y reconoció(eron)
como suya (s) la (s) firma (s) que aparece (n)
en el documento anterior cuyo contenido
ratificó(aron)

Doy fé CATHERINE D WAYWOOD

Firmado en Bucks County, PA

NOTARIO PUBLICO

NOTARIAL CERTIFICATE INVENTOR(S)

I a Notary Public, CERTIFY that on 3rd day

de March, 2004

before me personally appeared

MICHAEL J SMITH

to me known and known to me to be of legal
capacity and acknowledge his (their) signature (s)
appearing on the foregoing instrument and ratified
the same

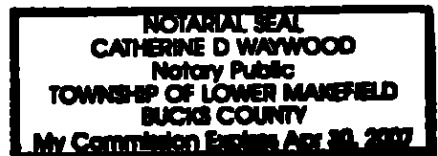
I attest

Catherine D Waywood

Signed in

Bucks County, PA

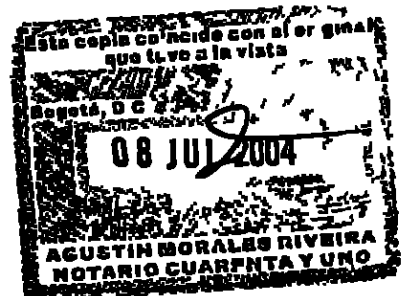
NOTARIO PUBLICO



ALVARO CASTELLANOS M & CIA

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 53-55 P.O.Box 5348 Bogotá, Colombia
Tels. (571) 616 74 20 / 05 / 06 Fax (571) 616 67 06 e-mail: amcast@unipar.net.co



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

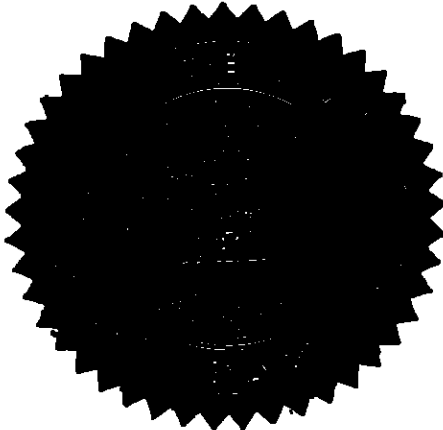
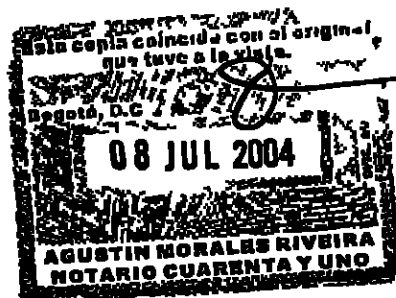
- 1 Country United States Of America
- 2 This public document has been signed by CATHERINE D WAYWOOD
- 3 acting in the capacity of NOTARY PUBLIC
- 4 bears the seal/stamp CATHERINE D WAYWOOD NOTARY PUBLIC, BUCKS COUNTY COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA

Certified

- 5 at Harrisburg, Pennsylvania
- 7 by Pedro A. Cortés, Secretary of the Commonwealth of Pennsylvania
- 8 No 200415883
- 9 Seal/Stamp

6 The 29th day of April 2004

10 Signature

*Pedro A Cortés*Pedro A. Cortés

2e
82

-----TRADUCCION OFICIAL No 04-0616-----

de un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación lleva el sello de la Traductora e Interprete Oficial, Res 2755/68 y 01144/97 de Minjusticia, al igual que la presente -----

(Anexo a una cesion de patente de Michael J Smith a favor de United Color Manufacturing, Inc)

(Sello notarial) SELLO NOTARIAL

Catherine D Waywood

Notario Publico

PUEBLO DE LOWER MANSFIELD CONDADO DE BUCKS

Mi comision vence Abril 30, 2007

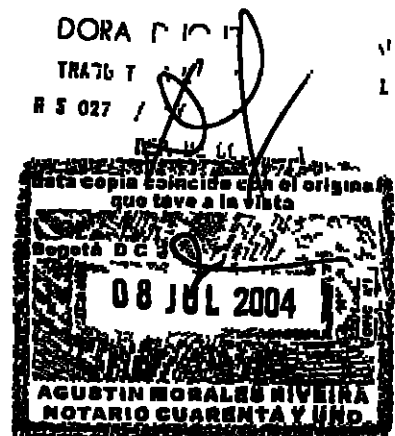
APOSTILLA

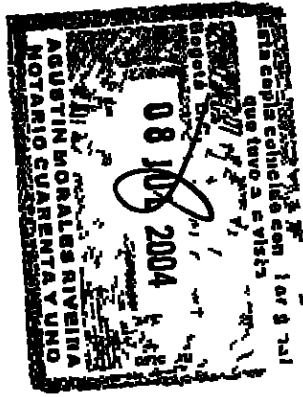
(Convencion de La Haya de octubre 5, 1961)

- 1 Pais Estados Unidos de America
- 2 Este documento publico ha sido firmado por CATHERINE D WAYWOOD
- 3 Actuando en su caracter de Notario Público
- 4 Lleva el sello de Catherine D Waywood, Notario Publico, Condado de Bucks, Estado de Pennsylvania

CERTIFICADO

- 5 En Harrisburg, Pennsylvania
- 6 El 29 de Abril de 2004
- 7 por Pedro A Cortes, Secretario de Estado de Pennsylvania
- 8 No 200415883





MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

from mrc
638468

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES DE

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2004 JUN 17 A 10:34

lls

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTÁ D.C.

9 Sello (en dorado)

10 Firma

(fdo) Pedro A Cortés

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, a la cual me remito,

Bogota, D C , Junio 16, 2004

DORA DUQUE DE BERNAL

TRADUCCION

DE

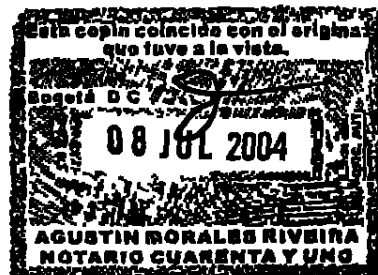
DES 02 5/ 34

17

ESTI LA

REP L

1



P A T E N T S

4907

842

CESSION

ASSIGNMENT

El (los) suscrito (s)

The undersigned

JUSTIN J FREDERICO

JUSTIN J FREDERICO

en consideración al pago de la suma de
(US\$ 1.00) que he(mos)
recibido por el presente documento cedo
(cedemos) a
UNITED COLOR MANUFACTURING, INC

In consideration of the sum of
(US\$ 1.00) the receipt of which
is hereby acknowledged by these presents do sell
assign and transfer unto

United Color Manufacturing Inc
a corporation organized under the laws of
Pennsylvania

con oficinas en
660 Newtown-Yardley Road, Suite 205
Newtown, Pennsylvania 18940
todos los derechos y títulos sobre la invención
denominada
● MARCADORES MOLECULARES PARA SISTEMAS DE
SOLVENTES ORGANICOS

having a place of business at
660 Newtown-Yardley Road, Suite 205
Newtown, Pennsylvania 18940
all rights and title to the invention related to
MOLECULAR TAGS FOR ORGANIC SOLVENT SYSTEMS

EL CESIONARIO firma también el presente y
declara que acepta dicha cesión

THE ASSIGNEE signs these presents and declares
that accepts the aforesaid assignment

Dado y firmado hoy 2 de Marzo de 2004

Given and signed this

en PHILADELPHIA, PA

in Philadelphia, PA

Inventors

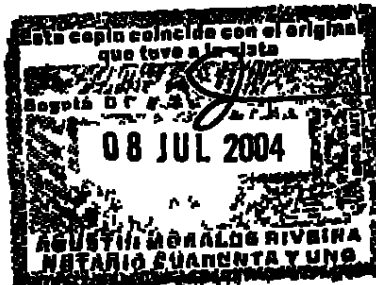
Justin Frederico March 2, 2004

Assignee

ALVARO CASTELLANOS M & CIA

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 83-86 P.O. Box 5346 Bogotá, Colombia
Tels. (571) 519 74 28 / 00 / 00 Fax (571) 519 67 00 e-mail: avcast@lapost.net.co



P A T E N T S

CERTIFICADO NOTARIAL INVENTORE(S)

Yo Notario Público CERTIFICO que el
3 de Marzo
de 2004

Compareció (eron) ante mí
JUSTIN J FREDERICO

a quien(es) conozco y de quien (es) me consta
que tiene (n) capacidad legal y reconoció(eron)
como suya (s) la (s) firma (s) que aparece (n)
en el documento anterior cuyo contenido
ratificó(aron)

Doy fé CATHERINE D WAYWOOD

Firmado en Bucks County, PA

NOTARIO PUBLICO

NOTARIAL CERTIFICATE INVENTOR(S)

I a Notary Public, CERTIFY that on 3rd day of
de March, 2004

before me personally appeared
JUSTIN J FREDERICO

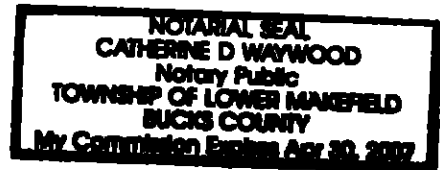
to me known and known to me to be of legal
capacity and acknowledge his (their) signature (s)
appearing on the foregoing instrument and ratified
the same

I attest,

Signed in

Catherine D Waywood
Bucks County, PA

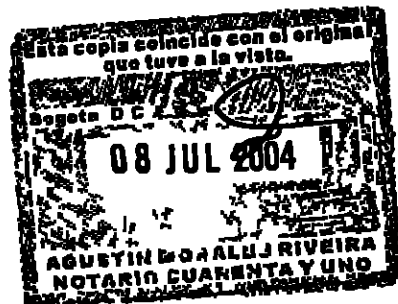
NOTARIO PUBLICO



ALVARO CASTELLANOS M & CIA

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 23-89- P.O.Box 6246 Bogotá, Colombia
Tels (571) 616 74 26 / 66 / 66 Fax (571) 616 67 66 e-mail: amcastellanos@lapost.net.co



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

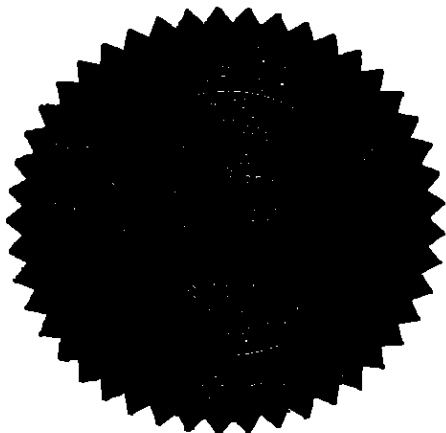
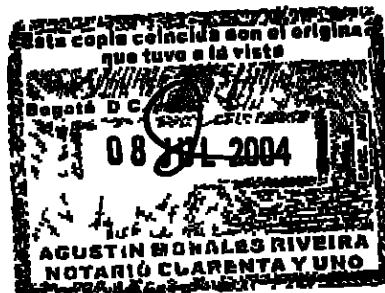
- 1 Country United States Of America
- 2 This public document has been signed by CATHERINE D WAYWOOD
- 3 acting in the capacity of NOTARY PUBLIC
- 4 bears the seal/stamp CATHERINE D WAYWOOD NOTARY PUBLIC, BUCKS COUNTY COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA

Certified

- 5 at Harrisburg Pennsylvania
- 7 by Pedro A. Cortés, Secretary of the Commonwealth of Pennsylvania
8. No 200415884
- 9 Seal/Stamp

6 The 29th day of April 2004

10 Signature

*Pedro A Cortés*Pedro A Cortés

87

-----TRADUCCION OFICIAL No 04-0614-----

de un documento escrito en INGLES, el cual para su identificacion lleva el sello de la Traductora e Interprete Oficial, Res 2755/68 y 01144/97 de Minjusticia, al igual que la presente -----

(Anexo a una cesion de patente de Justin J Frederico a favor de United Color Manufacturing, Inc)

(Sello notarial) SELLO NOTARIAL

Catherine D Waywood

Notario Publico

PUEBLO DE LOWER MANSFIELD CONDADO DE BUCKS

Mi comision vence Abril 30, 2007

APOSTILLA

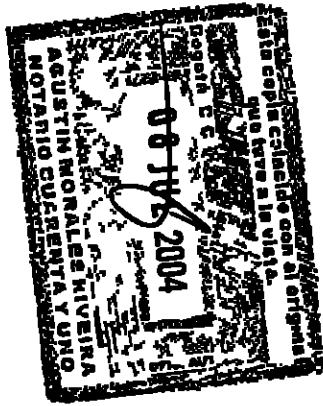
(Convencion de La Haya de octubre 5, 1961)

- 1 Pais Estados Unidos de América
- 2 Este documento publico ha sido firmado por CATHERINE D WAYWOOD
- 3 Actuando en su caracter de Notario Publico
- 4 Lleva el sello de Catherine D Waywood, Notario Publico, Condado de Bucks, Estado de Pennsylvania

CERTIFICADO

- 5 En Harrisburg, Pennsylvania
- 6 El 29 de Abril de 2004
- 7 por Pedro A Cortes, Secretario de Estado de Pennsylvania
- 8 No 200415884





MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Dem
38466

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FIRMAS INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2004 JUN 17 A 10:33
100

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D C

9 Sello (en dorado)

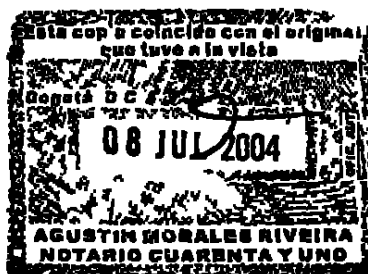
10 Firma

(fdo) Pedro A Cortés

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, a la cual me remito,

Bogota, D C , Junio 16, 2004

DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCCION FIEL Y COMPLETA
RES 02755/03 Y O J 7 TI IA
R E T C F C A



CESION

ASSIGNMENT

El (los) suscrita (s)

The undersigned

BHARAT DESAI

BHARAT DESAI

en consideración al pago de la suma de
(US\$ 1 00) que he(mos)
recibido por el presente documento cedo
(cedemos) a

In consideration of the sum of
(US\$ 1 00) the receipt of which
is hereby acknowledged by these presents do sell
assign and transfer unto

UNITED COLOR MANUFACTURING, INC

United Color Manufacturing, Inc

una compañía constituida de conformidad con las
leyes de PENNSYLVANIA

a corporation organized under the laws of

Pennsylvania

con oficinas en

having a place of business at

660 Newtown-Yardley Road, Suite 205
Newtown, Pennsylvania 18940

660 Newtown-Yardley Road Suite 205
Newtown, Pennsylvania 18940

todos los derechos y títulos sobre la invención
denominada

all rights and title to the invention related to

MARCADORES MOLECULARES PARA SISTEMAS DE
SOLVENTES ORGANICOS"

MOLECULAR TAGS FOR ORGANIC SOLVENT SYSTEMS

EL CESIONARIO firma también el presente y
declara que acepta dicha cesión

THE ASSIGNEE signs these presents and declares
that accepts the aforesaid assignment

Dado y firmado hoy 2 de Marzo de 2004

Given and signed this March 2nd 2004

en Philadelphia

in Philadelphia

Alvaro Castellanos M & CIA

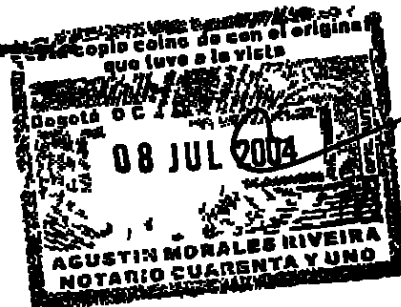
Inventors

Assignee

ALVARO CASTELLANOS M & CIA

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 83-88 - P.O. Box 6348 Bogotá, Colombia
Tels. (571) 616 74 20 / 60 / 60 Fax (571) 616 07 66 e-mail: marcelo@castellanos.com



CERTIFICADO NOTARIAL INVENTORE(S)

Yo Notario Público CERTIFICO que el

3 de Marzo
de 2004

Compareció (eron) ante mí

BHARAT DESAI

a quien(es) conozco y de quien (es) me consta
que tiene (n) capacidad legal y reconoció(eron)
como suya (s) la (s) firma (s) que aparece (n)
en el documento anterior cuyo contenido
ratificó(aron)

Doy fé CATHERINE D WAYWOOD

Firmado en Bucks County, PA

NOTARIO PUBLICO

NOTARIAL CERTIFICATE INVENTOR(S)

I a Notary Public, CERTIFY that on 3rd day of
de March, 2004

before me personally appeared

BHARAT DESAI

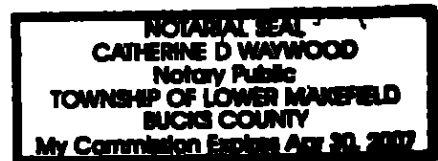
to me known and known to me to be of legal
capacity and acknowledge his (their) signature (s)
appearing on the foregoing instrument and ratified
the same

I attest,

Signed in

Catherine D Waywood
Bucks County PA

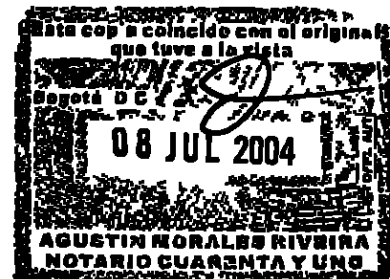
NOTARIO PUBLICO



ALVARO CASTELLANOS M & CIA

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-99 P.O. Box 6348 Bogotá, Colombia
Tel. (871) 610 74 20 / 66 / 66 Fax (871) 610 67 66 e-mail: acastell@jupnet.net.co



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

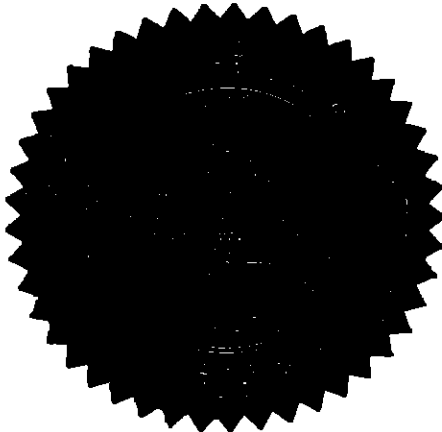
- 1 Country United States Of America
2 This public document has been signed by CATHERINE D WAYWOOD
3 acting in the capacity of NOTARY PUBLIC
4 bears the seal/stamp CATHERINE D WAYWOOD NOTARY PUBLIC, BUCKS COUNTY COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA

Certified

- 5 at Harrisburg, Pennsylvania
7 by Pedro A. Cortés, Secretary of the Commonwealth of Pennsylvania
8 No 200415885
9 Seal/Stamp

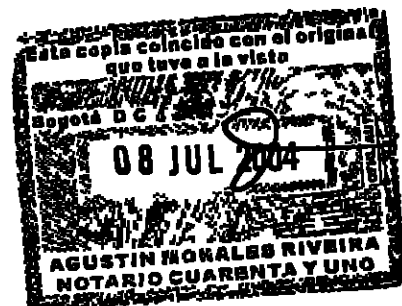
6 The 28th day of April 2004

10 Signature



Pedro A Cortés

Pedro A Cortés



92
a2

-----TRADUCCION OFICIAL No 04-0615-----

de un documento escrito en INGLES, el cual para su identificacion lleva el sello de la Traductora e Interprete Oficial, Res 2755/68 y 01144/97 de Minjusticia, al igual que la presente -----

(Anexo a una cesión de patente de Bharat Desai a favor de United Color Manufacturing, Inc)

(Sello notarial) SELLO NOTARIAL

Catherine D Waywood

Notario Publico

PUEBLO DE LOWER MANSFIELD CONDADO DE BUCKS

Mi comision vence Abril 30, 2007

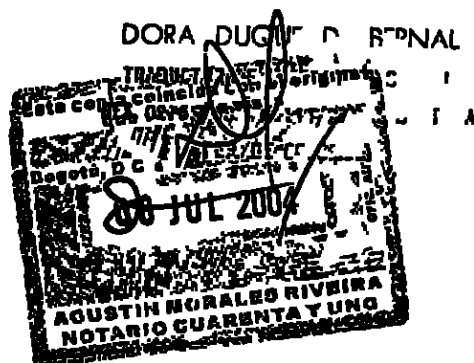
APOSTILLA

(Convención de La Haya de octubre 5, 1961)

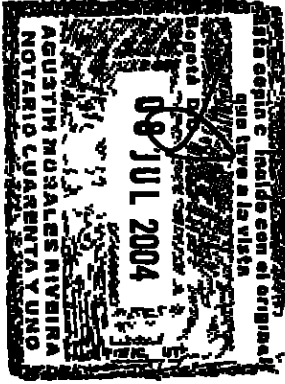
- 1 Pais Estados Unidos de America
- 2 Este documento publico ha sido firmado por CATHERINE D WAYWOOD
- 3 Actuando en su caracter de Notario Publico
- 4 Lleva el sello de Catherine D Waywood, Notario Publico, Condado de Bucks, Estado de Pennsylvania

CERTIFICADO

- 5 En Harrisburg, Pennsylvania
- 6 El 29 de Abril de 2004
- 7 por Pedro A Cortés, Secretario de Estado de Pennsylvania
- 8 No 200415885



16



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Don de de

38465

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2004 JUN 17 A 10:33

1022
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTÁ D.C.

9 Sello (en dorado)

10 Firma

(fdo) Pedro A Cortés

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, a la cual me remito,

Bogota, D C , Junio 16, 2004

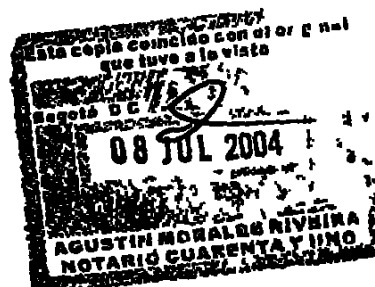
Dora Duque de Bernal

DORA DUQUE DE BERNAL

TRADUCCION FIEL Y COMPLETA

RES 027.5/CG Y O 1 1/07 TILA

REP EL L 1 1



9/

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 pK_a value of 3.5 or less and R is a mono-alkyl or aryl sulfonic acid moiety or a mono-alkyl or dialkyl phosphoric 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 with 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

Replacement 5

✓

18

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 28.1 grams of 32% hydrochloric acid. 28.1 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 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 of the substance dissolved in the xylene turned to a bright violet when reacted with dodecylbenzene sulfonic acid 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. 28.1 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. 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 neutralized with ammonia and let stand. The water is removed and solvent

Replacement 10

11/11/03

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 diphenylamine is
10 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 complete the solution is acidified to pH
15 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/L 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.

20

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 special 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 in organic solvents but preferably 1 to 20 mg/L 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 well

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.

5 **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 solution of the Rhodamine B base. 100 ml of the fuel has added it to 10 ml of 1% solution technical grade Dodecylbenzene sulfonic acid in Dodecane.

10 An immediate intense fluorescent pink color is produced with an absorption maximum of 545 nanometers (nm) and an emission maximum at 585 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
15 quantification may be achieved more easily by spectrofluorimetry than by spectrophotometry.

Example 10

One liter of unleaded gasoline is added to 10 ml of a 0.1% solution of Methyl Violet base dissolved in denatured ethanol. This marks it with the dye base at a
20 concentration of 10 mg/L. 100 ml of the marked gasoline is mixed well with 900 ml of unmarked premium gasoline. 100 ml of this mixture then has added to it 10 ml 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 marker in the diluted gasoline. If 1 ml of N N

28
29

ACTUS 17 OCT 2003

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
5 of 1 1 1 trichloro acetic acid is substituted for the di 2 ethylhexyl phosphoric acid
Identical qualification 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/L
with Unisol® Liquid Read BNM according to United States IRS regulations is
10 marked with Victoria Blue B base at a concentration of 5 mg/L 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

20 100 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 changes

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 W099/67346 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

Replacement 15

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 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

18 A composition as recited in claim 13 wherein R₁ and R₂ 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

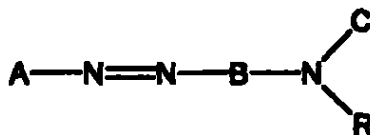
24 A composition comprising

- 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

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

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

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

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 hidroclicórico 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 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 vuelca en la reacción 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 acoplamiento se neutraliza la reacción 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 dodecibenceno, con un máximo de absorción a 561 nanómetros (nm).

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 hidroclicórico 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 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 hidrocloruro, 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 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[·] del producto adquirió un color azul rojizo con una absorción máxima a 588 nanómetros cuando se hizo reaccionar con ácido di 2-etilexil-fosfórico .

Ejemplo Nro.	Componente Diazo	Componente de acoplamiento	Aspecto visual protonado	Máxima Absorción NM
4	Dodecilanilina	1 Fenilamino Naftaleno	Azul	616
5	Dodecilanilina	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 y carbocationes. Las sustancias que se consiguen fácilmente incluyen carbinos 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' en solventes orgánicos pero preferentemente 1 a 20 mg/L' 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 sustancia 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, 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

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 marcador de 1 mg/L 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

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

Un litro de combustible para calefacción doméstico #2, ya coloreado a una concentración de 26 mg/L con Unisol® Rojo Líquido BNM, según las normas IRS de EE.UU., se marca con base de Azul Victoria B a una concentración de 5 mg/L⁻¹. A 100 ml de aceite para calefacción marcado se agregan 10 ml de una solución al 1% de ácido sulfónico dodecibenceno 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 dodecibencénico. 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 hidroc্লórico

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 substancia marcadora incluye la extracción del combustible que contiene a la misma con una mezcla de partes iguales en volumen de 10N ácido hidroc্লórico acuoso y alcohol etílico. La misma substancia 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 dodecilbenceno 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 substancia 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

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**
- 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.

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

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.

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.

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

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

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 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 caracterizada porque dicho colorante es un derivado alquilo de fenil azo fenil azo 2 amino naftaleno.

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:

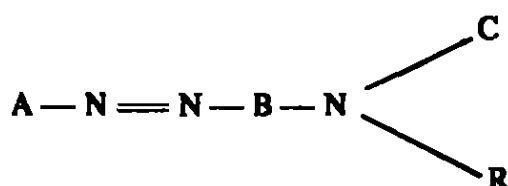
- a) un producto de petróleo que forma una fase orgánica;
- b) una sustancia marcadora disuelta en dicho producto de petróleo; y
- c) un ácido que tiene un valor pK_a no mayor que 3,5 combinado con dicho colorante en dicha fase orgánica para desarrollar un color detectable.

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 substancia marcadora y producto de petróleo para desarrollar un color o fluorescencia detectable en dicha fase orgánica.

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.

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 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ ramificado o no ramificado.

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.

2020
Bogotá D C

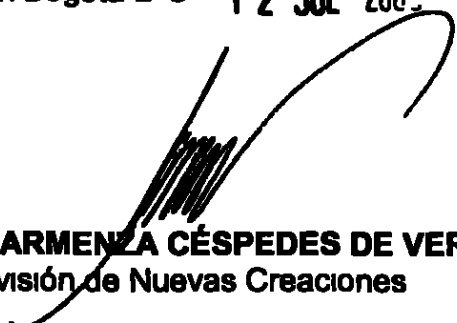
Doctor(a)
MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO
Apoderado(a)

REFERENCIA	Radicación N°	04-12285
	Solicitud internacional	PCT/US01/26636
	Fecha límite fase nacional	28/03/2004
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio N°	551
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia se envía el extracto de la solicitud a la oficina de comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial conforme lo establece el artículo 40 de la Decisión 486

Cúmplase

Dado en Bogotá D C 12 JUL 2005


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe División de Nuevas Creaciones

202051