

CASTELLANOS M. & CO
ABOGADOS
Calle 94A No. 7A-09
Bogotá D.C.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-012285-00006-0000

Fecha: 2008-01-31 14:42:12 Dep. 2020 NUECREACIONE
Ita. 11 PATENTE/II Evt: 370 FASENACIONALII
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 36

Señora

JEFE DE LA DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Desarrollo Económico

E. S. D.

Re.: Expediente No. **04.012.285**

Solicitud de Patente de Invención titulada: **"MARCADORES MOLECULARES PARA SISTEMAS DE SOLVENTES ORGANICOS"**

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

RESPUESTA AL EXAMEN DE FONDO

Yo, **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**, mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pié de mi firma, atentamente me permito presentar respuesta al oficio No. **11665** notificado por fijación en lista del 21 de septiembre de 2007, para el cual solicite una prórroga el 7 de diciembre de 2007 y estando dentro del término legal en los siguientes términos:

1. CLARIDAD DE LA SOLICITUD

Claridad de la Descripción:

- **El Oficio establece que se utilizan referencias o marcas registradas que no son de uso común en el lenguaje químico.**

Con el objeto de superar la anterior objeción me permito hacer las siguientes aclaraciones:

- La estructura de Unisol Liquid Red BNM aparece en la patente estadounidense No. 5.676.708, en consecuencia no es una limitante para la comprensión y ejecución de la presente invención.
- Con referencia a los nombres de las tinturas, éstos no son marcas registradas sino

nombres asignados por la "Society of Dyers and Colourists", una organización ubicada en el Reino Unido que posee y maneja el sistema de clasificación de colores conocido como el "Colour Index" (Índice de Color). Los colorantes, incluyendo las tinturas, son catalogados y listados en el Color Index de acuerdo a un sistema de nombres genéricos y números constitutivos. De esta manera, el nombre o número del Color Index puede ser referenciado con su nombre de compuesto, estructura química, forma física, y otra información principal correspondiente.

Así entonces, la solicitud sí cumple con el artículo 28 de la Decisión 486 por cuanto en la descripción no se nombran marcas registradas como lo afirmó ese Despacho en el oficio No. 11665.

Claridad de las reivindicaciones:

- ***Establece el Oficio que las composiciones presentadas en las reivindicaciones 1, 23 y 24 no representan el objeto de la invención e involucran un derivado de petróleo (que constituye un recurso natural que no puede ser patentado).***

Con el fin de superar la objeción hecha al objeto de la invención, presento un nuevo capítulo descriptivo en el cual se ha incluido en el aparte "Antecedente de la Invención" el hecho de que la presente solicitud enseña composiciones que comprenden un producto de petróleo, una sustancia marcadora diluida en productos de petróleo, y un ácido no acuoso combinado con la sustancia marcadora para desarrollar el color detectable.

La anterior modificación no amplía el alcance de la invención toda vez que las composiciones reivindicadas se presentaron originalmente con la solicitud en los apartes "Resumen de la Invención" y "Descripción de la invención".

Así entonces, el producto de la invención está correctamente definido en las reivindicaciones y es consecuente con la divulgación hecha por la descripción. Así entonces, atendiendo al requerimiento de ese Despacho, el producto de la invención es:

Una composición que comprende:

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

En cuanto a la anterior objeción, aclaro a este Despacho que la característica inventiva de la presente invención **es el cambio de color que ocurre cuando se mezclan el producto de petróleo, el marcador y el desarrollador.** Conforme a la presente invención, un color o fluorescencia es desarrollado en un sistema de una sola fase que

contiene el producto de petróleo sin que sea necesario un paso de extracción separado. Los procedimientos convencionales para desarrollar una sustancia marcadora requerían un paso de extracción separado con una sustancia ácida en solución acuosa (por ejemplo, un sistema de fase doble). La mejora de la presente invención radica entonces, en un nuevo tipo de desarrollador (por ejemplo, ácido no acuoso combinado con la sustancia marcadora en la fase orgánica), y no de un producto de petróleo o una sustancia marcadora como tal. La sustancia marcadora puede ser una sustancia marcadora del arte previo o una marcador "azo" nuevo definido en la presente solicitud.

Los tipos específicos de producto de petróleo y/o sustancias marcadoras no son requisito para la presente invención si la sustancia marcadora reacciona con el desarrollador. El agente desarrollador, que se combina con la sustancia marcadora en la fase orgánica de la presente invención, puede ser alquilo, arilo, un ácido sulfúrico orgánico, y alquilo y dialquilo o ácidos fosfóricos de éster arilo. **La característica técnica clave de la presente invención reside en la combinación de la sustancia marcadora específica y el ácido no acuoso que pueden ser combinados para desarrollar un color detectable en la fase orgánica sin la necesidad de un paso de extracción separado.**

Así entonces, es claro que el objeto de la presente invención es proporcionar una composición que comprende un producto de petróleo que forma una fase orgánica; una sustancia marcadora disuelta en dicho producto de petróleo; y un ácido no acuoso combinado con dicha sustancia marcadora en dicha fase orgánica para desarrollar un color detectable.

Por otra parte, respetuosamente pongo de presente a ese Despacho que el hecho de "involucrar" un derivado de petróleo como componente en la composición de la invención no hace que la misma recaiga en la excepción de patentabilidad estipulada por el artículo 15.b de la Decisión 486 y, por lo tanto el examinador hace una interpretación incorrecta de dicho artículo en el oficio No. 11665. Resalto que no se está reivindicando petróleo como tal y que, además, el carácter novedoso de la solicitud no esta dado por el derivado del petróleo sino por la combinación de la sustancia marcadora y el ácido no acuoso para desarrollar un color detectable en la fase orgánica sin la necesidad de un paso de extracción separado.

▪ ***Sobre la objeción de que los componentes en las reivindicaciones 1, 23 y 24 se presentan de forma muy general y no delimitan la materia de la invención.***

Como mencioné anteriormente, los tipos específicos de producto de petróleo y/o sustancias marcadoras no son requisito para la presente invención si la sustancia marcadora reacciona con el desarrollador. Sin embargo, con el objeto de superar la objeción por claridad, presento un nuevo pliego reivindicatorio en donde la sustancia

marcadora, según la invención, se define claramente por su estructura. En la estructura presentada se han cambiado las letras "B" y "C" por D y E, respectivamente, con el objeto de evitar confusiones con símbolos químicos.

Adicionalmente, los compuestos empleados como derivado de petróleo y como ácido no acuoso están claramente definidos en las reivindicaciones dependientes 2 a 9 y, por lo tanto, una persona medianamente versada en la materia podría ejecutar la invención a partir de la información aquí proporcionada.

- ***En el Oficio se considera que la reivindicación 5 es confusa porque no se define específicamente el ácido de la composición.***

Con el objeto de superar esta objeción, en la reivindicación 5 se ha precisado que los ácidos son ácidos mono alquil o aril sulfónicos o ácidos mono alquil o dialquil fosfóricos. Por lo tanto, la nueva reivindicación 5 define claramente los ácidos empleados en la composición.

Con respecto a la definición del ácido carboxílico por su valor de pK_a no mayor que 3.5, pongo de presente a ese Despacho que tal definición por parámetros es permitida bajo los lineamientos del Manual Andino de Patentes toda vez que, en primer lugar, el ácido no se está definiendo únicamente por el parámetro y éste último puede ser determinado y medido sin ambigüedad por métodos estándar conocidos (Ver. Manual Andino de Patentes, numeral 4.6.7).

- ***El oficio establece además que la reivindicación 6 está definida en términos de un proceso y no de un producto.***

La nueva reivindicación 6 ahora se dirige a un producto: "...en donde dicho ácido se encuentra presente como una solución en un solvente orgánico."

- ***Con referencia a que las expresiones "mitades carbocíclicas" y "...un grupo alquilo" son ambiguas y no definen la sustancia marcadora.***

Para superar esta objeción, se ha corregido la traducción a español de expresión "carbocyclic moieties" de tal forma que ahora se indica "moléculas carbocíclicas".

Por otra parte, considero que la expresión "un grupo alquilo" no es ambigua puesto que en la nueva reivindicación 9 (anterior 10) se establece claramente que R es un grupo alquilo C_1-C_{20} ramificado o no ramificado. En consecuencia, la expresión en cuestión sí define claramente el radical R presente en la sustancia marcadora.

- ***Sobre la objeción hecha a la frase “son sustituidos por uno o más de otros átomos o grupos que no imparten a la molécula una solubilidad al agua apreciable” porque no caracteriza la composición y corresponde a una propiedad inherente a la molécula.***

La nueva reivindicación 10 establece claramente los sustituyentes para los anillos A, D (antes B) y E (antes C). Esta modificación esta soportada por la descripción: página 10, líneas 7 a 9.

Adicionalmente, en la nueva reivindicación 11 se definen los sustituyentes X e Y. (ver página 19, líneas 9 a 11).

- ***Sobre que en ninguna de las reivindicaciones 1, 8 o 9 se presenta la posibilidad de sustitución sobre los anillos que corresponden a los radicales A, B y C.***

La nueva reivindicación 1 establece que los anillos A, B y C pueden ser sustituidos o no sustituidos (ver página 10, líneas 5 y 6).

- ***El Oficio solicita aclarar cual es la dependencia de la reivindicación 15. Además establece que una composición no se caracteriza por la reactividad de sus componentes o la forma de la síntesis química de ellos.***

En el nuevo pliego reivindicatorio, la reivindicación 14 es dependiente de la reivindicación 11. Adicionalmente, la referencia a la síntesis química de los compuestos se ha eliminado y ahora se especifican los sustituyentes de los grupos hydroxy sustituidos. (Ver página 19, líneas 13 a 15).

- ***Este Despacho establece que la reivindicación 20 define un colorante además de la sustancia marcadora, lo que amplía la materia reivindicada pues no está contenido en la reivindicación independiente.***

Pongo de presente a este Despacho que, como se menciona en la página 19, líneas 21 a 23, que la presencia de un colorante no interfiere con el desarrollo y detección de una sustancia marcadora. En consecuencia, las reivindicaciones 20 (nueva 18) y dependientes no están ampliando la materia reivindicada pues solamente representan una modalidad de la invención que no aporta características diferentes a las obtenidas para la composición reivindicada y que, en consecuencia, no amplían el alcance de la invención.

2. EVALUACIÓN DE LOS REQUISITOS DE PATENTABILIDAD

▪ Novedad de la Solicitud.

El examinador establece que la solicitud no es novedosa frente al documento D1 (WO9967346) puesto que éste documento presenta un marcador para productos de petróleo que corresponde a la estructura (I) que comprende los mismos grupos funcionales enseñados por la presente solicitud.

Como se estableció anteriormente, el carácter novedoso de la solicitud frente al arte previo está dado por la combinación de la sustancia marcadora específica y el ácido no acuoso para desarrollar un color detectable en la fase orgánica sin la necesidad de un paso de extracción separado. Dicha combinación no es anticipada por el documento D1 y en consecuencia, no podría afectar su novedad.

▪ Nivel Inventivo

Ese Despacho considera que las reivindicaciones 1-25 y 31-35 carecen de nivel inventivo a la luz del documento D2.

Pongo de presente que la composición de la presente solicitud sí es inventiva toda vez que no se enseña ni se sugiere en el documento D2. Dicho documento no enseña una combinación de la sustancia marcadora específica y un ácido no acuoso para desarrollar un color detectable en la fase orgánica sin la necesidad de un paso de extracción separado.

En primer lugar, con los marcadores y desarrolladores del arte previo, a menudo es necesario realizar extracciones del combustible repetidas para recuperar todo el marcador originalmente presente para que haya una cuantificación completa. La invención, de acuerdo a la presente solicitud, supera este defecto al describir un sistema de una sola fase, el desarrollador puede no ser utilizado para extraer el marcador.

Adicionalmente, con los marcadores y desarrolladores del arte previo, la fase extraída y separada se clasifica como residuo peligroso y en muchos países su eliminación presenta problemas de seguridad y legalidad, especialmente cuando las pruebas se realizan "sobre la marcha". Además, el combustible que fue probado puede ser considerado "húmedo" volviendo a su fuente original de forma no deseada, y también presentando un problema adicional de eliminación de residuos. Utilizando el desarrollador y marcadores de la presente invención, y el desarrollador de la presente invención con marcadores reaccionables de ácido conocidos, el color indicativo o fluorescente del marcador se hace visible clara e instantáneamente y es cuantificado sin extracción del producto de petróleo. Además, el uso del desarrollador y marcadores de la presente invención para desarrollar

color o fluorescencia es simple de realizar en el campo y los reagentes usados para desarrollar el color son fáciles de manejar y reciclar. Las pruebas pueden llevarse a cabo directamente en el producto de petróleo sin la extracción de una fase acuosa. Permite también el uso de sustancias marcadoras de ácido reaccionables que no se extraen fácilmente del producto de petróleo bajo condiciones ácidas acuosas.

Adicionalmente, la concentración de ácido usado en el presente método es típicamente mucho menor al del desarrollador/extractor acuoso o acuoso alcohólico especificado en el arte previo. El nivel de actividad del ácido en la presente invención puede ser 0.05 molar o aún menos. Esto contrasta con una concentración recomendada de 2.5 a 3.0 de ácido molar usado en procedimientos de extracción en el arte previo. En consecuencia, el desarrollador de la presente invención es menos corrosivo y potencialmente mucho menos peligroso para manejar que los desarrolladores previos, especialmente en situaciones de prueba de campo.

El sistema de una sola fase de acuerdo a la presente invención no es enseñado ni sugerido por el arte previo. El agente desarrollador, incluyendo alquilo, arilo y ácido orgánico sulfónico, y alquilo y dialquilo o ester de ácidos fosfóricos combinados con la sustancia marcadora en la fase orgánica, es una novedad y no es enseñada ni sugerida por el arte previo.

El solicitante desea resaltar que en la referencia D1 se revela de un ácido fuerte con una molaridad igual o mayor a 0.5 molar como desarrollador de soluciones acuosas, (Ver Patente estadounidense 6.339.145, referencia D1 equivalente EEUU, columna 2, líneas 47 a 48). El solicitante también nota que la concentración del desarrollador en la solución acuosa de la referencia D2 generalmente es de 5-50% w/w (peso/peso) y preferentemente de 10-30% w/w (peso/peso) (Ver D2, columna 4, líneas 65-67). Además, D2 revela que es suficiente agitar aproximadamente 20 ml del aceite mineral marcado con 10 ml de una solución acuosa del ácido (Referencia D2, columna 4, líneas 55-58). A partir de estas enseñanzas se puede concluir que la Referencia D2, ni sola ni en combinación, enseña o sugiere el uso de un desarrollador y marcador de acuerdo a la presente invención.

El solicitante sostiene que la presente invención comprende la combinación de una sustancia marcadora específica y el desarrollador ácido para desarrollar un color detectable en la fase orgánica sin la necesidad de un paso de extracción separado. Adicionalmente, la presente invención revela que los marcadores novedosos pueden ser usados con el desarrollador ácido. Tales características no son sugeridas por ninguno de los documentos citados y, por lo tanto, los mismos no llevarían a una persona medianamente versada en la materia técnica a desarrollar una composición tal y como la aquí reivindicada.

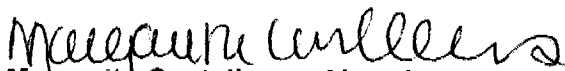
145

Cumplido así con lo dispuesto, respetuosamente solicito a Ud., se otorgue el privilegio de patente a la presente solicitud.

ANEXOS

- Nuevo pliego reivindicatorio.
- Formulario de Modificaciones.
- Recibo por concepto de modificación voluntaria.

De la Señora Jefe,


Margarita Castellanos Abondano

C.C. No. **39.779.654** de Usaquén

T.P.A. No. **70.819** del C. Sup. de la Judicatura

Calle 94 A No. 7 A - 09 – Bogotá D.C.

Teléfonos: 610 74 80 y 610 74 60

Bogotá, D.C., 31 Ene. 1998

PATENTES/49/4907/MEMORIAL FONDO

FORMULARIO ÚNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES

①

SOLICITUD DE:



Corrección de Error Material



Modificación a una solicitud

②

SOLICITANTE

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

Dirección: **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

Nombre: **MARGARITA CASTELLANOS A.**

Dirección: **CALLE 94A No. 7A-09**

Teléfono: **610 74 20** Fax: **610 07 06**

E-mail: **info@castellanosyco.com**

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número

39'779.654

TPA

70.819

④

Número de Expediente:

04.012.285

⑤

Descripción de la corrección o modificación solicitada:

Presento nuevo pliego reivindicatorio al cual solicito se otorgue el privilegio de patente.

⑥

Comprobante de pago No.

08-7.327

Fecha

28/01/2008

⑦

Anexos:



Comprobante de pago de la tasa.



Poderes si fuere el caso, junto con la sustitución de los mismos a mi favor.



Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas



Nuevo capítulo reivindicatorio

⑧

NOMBRE **MARGARITA CASTELLANOS A.**

FIRMA



CC 39'779.654 Usaquén - TPA 70.819 CSJ

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

1047
147

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176087-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 00 - 7,327
FECHA : ENERO 28 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-012285- -00006-0000

Fecha: 2008-01-31 14:42:12 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 36

**** CONSIGNACION ****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vt. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	83506	28/01/2008	532,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. CONTIGUO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 80009-01-03 CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICACION	12 MARCAS Y LEYENDAS COMERCIALES	103,000.00
	TOTAL :	\$ 103,000.00

SON: CIENTO TRES MIL PESOS

CA

RESPONSABLE : _____

MARCADORES MOLECULARES PARA SISTEMAS DE SOLVENTES

ORGÁNICOS

ANTECEDENTE DE LA INVENCIÓN

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
cuantificar algunas sustancias marcadoras conocidas. Con la presente
10 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. Se proporcionan 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
15 marcadora en la fase orgánica para desarrollar un color detectable.

En muchas ocasiones se han propuesto como marcadores o aditivos,
especialmente para combustibles derivados del petróleo, sustancias químicas
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
20 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
asegurarse de que se haya pagado el impuesto apropiado en grados
particulares de combustible. Las compañías petroleras también marcan sus
25 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 inmiscible 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

150

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. 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 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, 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 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.

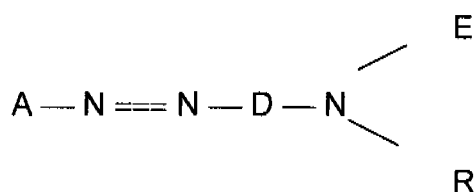
La rapidez y la certeza del procedimiento de prueba es muy importante en las pruebas de campo para minimizar la demora de los camiones y el secuestro equivocado de vehículos. El rotulado isotópico también puede ser útil como un procedimiento analítico secundario para confirmar, independientemente, los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

151

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

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, D, Y E, independientemente entre sí, son moléculas 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.

152
152

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.

5 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.

10 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.

15 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 sustancial 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 sustancialmente alifáticos y/o alicíclicos y comparativamente tienen bajas propiedades de solvencia para muchas
20 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
25 alquilo C_{10} - C_{20} de los cuales el más conveniente es el ácido sulfónico dodecibenceno. 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.

5 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
10 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
15 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
20 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
25 sulfónico de dodecilbenceno puede tener que incrementarse radicalmente debido a la presencia de otras bases, especialmente compuestos inorgánicos

155
155

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.

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 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, 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.

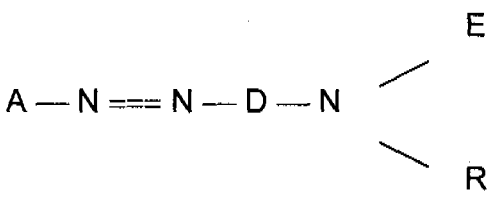
156 756

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 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.

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.

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

15



20

Donde A, D y E son moléculas 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.

25

Los átomos de hidrógeno unidos a las unidades A, D y E 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

157

ser átomos halógenos, grupos nitro, alquilo, alcoxi o hidroxí, 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. 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.

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 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 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 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

158

un valor especial como componentes de acoplamiento por lo cual la elección apropiada de un grupo alquilo asegura que el compuesto resultante tenga buena solubilidad en los solventes de hidrocarburos alifáticos nafténicos y alicíclicos citados precedentemente.

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

Ejemplo 1

- 10 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 15 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 reacci3n con amoniacco 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 adquiri3 un color 20 violeta brillante cuando se hizo reaccionar con el 1cido sulf3nico de dodecilbenceno, con un m1ximo de absorci3n a 561 nan3metros (nm).

Ejemplo 2

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

159

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 hidroclicórico 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 hidroclicloruro, 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

160

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 .

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

5 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

10 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

15 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

161

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 sustancia marcadora puede mejorarse al procesar un espectro de absorción lineal mediante una técnica de derivada, especialmente de segunda derivada.

10 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 dodecibenceno 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

25 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^{-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

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 calefaccionamiento doméstico #2, ya coloreado a una concentración de 26 mg/L^{-1} 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 mls del aceite para calefaccionamiento marcado se agregan 10 mls 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.

5 Ejemplo 14

A 100 mls de combustible para calefaccionamiento 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 mls de una solución al 1% de ácido sulfónico dodecibencénico. El aspecto del combustible cambia inmediatamente de un
10 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
15 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
20 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
25 dodecilanilina diazotizada con N,N dietil m-toluidina. El procedimiento para

169

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 hidroclicórico 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 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 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.

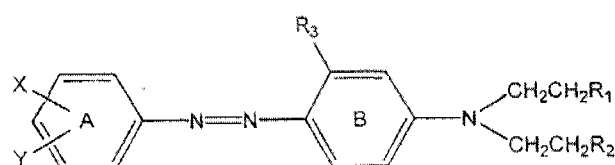
La invención del solicitante ha sido descrita en relación con las realizaciones preferidas. Se pueden hacer numerosas modificaciones a la invención descrita sin apartarse del alcance de la invención.

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.

165

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



5 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
10 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 hidroxí 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,
15 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
20 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

168
160

18

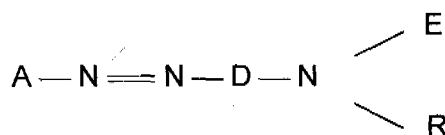
invención. Los colorantes que pueden usarse además de las sustancias marcadoras, incluyen el Rojo Solvente 23 C.I. y su anillo de homólogos alquilados también puede usarse en la presente invención. El anillo de homólogos alquilados de Rojo Solvente 23 C.I. incluyen los Rojos Solvente C.I. 24, 25, 26, 27, 164 y 164:1. En la presente invención también se puede utilizar Amarillo Solvente 124 C.I.

167

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, en donde dicha sustancia marcadora es:



en donde A, D y E, independientemente uno de otro, son moléculas carbocíclicas sustituidas o no, N es nitrógeno y R es un grupo alquilo o átomo de hidrógeno.

2. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 1 en donde 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 en donde el ácido es ácido sulfónico dodecilbenceno.

4. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 2 en donde 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 en donde dicho ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido carboxílico con un valor pK_a no mayor que 3,5, más específicamente dicho ácido carboxílico se selecciona de ácidos mono alquilo o arilo sulfónicos o ácidos mono alquilo o dialquilo fosfóricos.

6. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 1 en donde dicho ácido se encuentra presente como una solución en un solvente orgánico.

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

8. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 1 en donde A, D y E se seleccionan, independientemente uno de otro, del grupo que consiste en benceno y naftaleno.

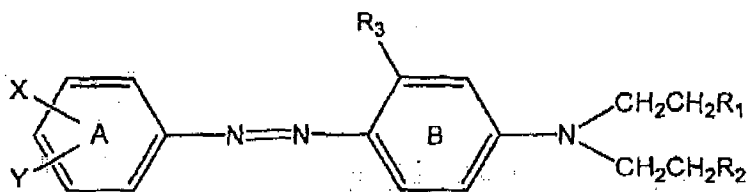
9. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 8 en donde R es un grupo alquilo C₁-C₂₀ ramificado o no ramificado.

10. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 8 en donde los átomos de hidrógeno unidos a los anillos A, D y E se sustituyen con un componente seleccionado del grupo que consiste en átomos halógenos, grupos nitro, alquilo, alcoxi o hidroxilo, ésteres carboxílicos, grupos carboxamida o sulfonamida.

11. Una composición que comprende:

- un producto de petróleo que forma una fase orgánica;
- una sustancia marcadora disuelta en dicho producto de petróleo; y
- un ácido no acuoso combinado con dicha sustancia marcadora en dicha fase orgánica para desarrollar el color detectable,

en donde el marcador es:



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, independientemente uno del otro, átomos alógenos, grupos nitro, grupos alquilo y alcoxi, o los ésteres o amidas de grupos de ácido carboxílico; N grupos sulfonamida alquilo. R₁ y R₂ independientemente uno de otro, hidrógeno, deuterio o un grupo hidroxilo sustituido; y R₃ es un grupo alquilo, alcoxi o acilamino.

12. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 11 en donde la sustancia marcadora es N,N dietil aminoazobenceno.

13. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 11 en donde los sustituyentes en dichos grupos hidroxí sustituidos forman parte de una estructura acetal derivada de un éter de vinilo alquilo.

14. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 11 en donde los sustituyentes en dicho grupo hidroxí sustituido son un grupo que forma parte de una estructura éster derivada de un ácido alquil carboxílico, su haluro o anhídrido.

15. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 13 en donde el éter de vinilo alquilo es éter de vinilo isobutilo y dicha sustancia es Solvente Amarillo 124 C.I.

16. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 11 en donde R_1 y R_2 son átomos de hidrógeno.

17. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 11 en donde uno o más de los átomos de hidrógeno se reemplazan por átomos de deuterio.

18. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 1 o 11 en donde el producto de petróleo contiene un colorante además de la sustancia marcadora.

19. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 18 en donde el colorante es 1,4 alquilo o compuesto de antraquinona alquilamino sustituida.

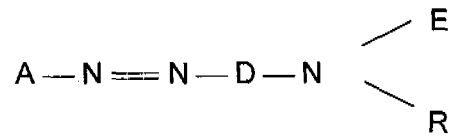
20. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 18 en donde dicho colorante es un derivado alquilo de fenil azo fenil azo 2 amino naftaleno.

21. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 18 en donde dicho colorante es Solvente Rojo 23 C.I. y su anillo de homólogos alquilados.

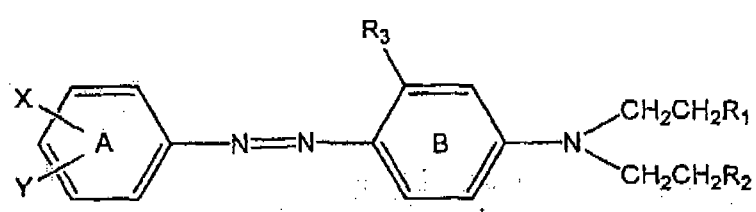
22. Una composición que comprende:

- 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 en donde dicha sustancia marcadora es:



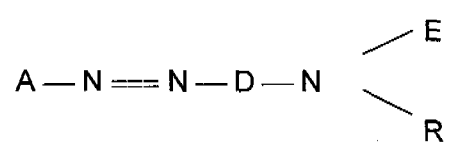
en donde A, D y E, independientemente uno de otro, son moléculas carbocíclicas, N es nitrógeno y R es un grupo alquilo o átomo de hidrógeno; o.



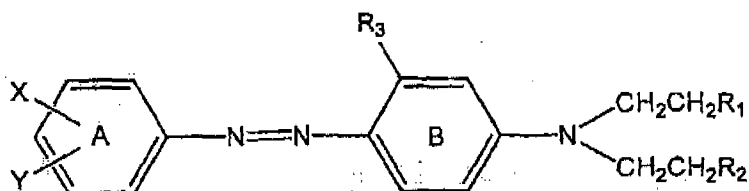
en donde cualquiera de los átomos de hidrógeno puede reemplazarse por átomos de deuterio; el anillo A contiene de cero a dos sustituyentes, X e Y, en donde X e Y son, independientemente uno del otro, átomos alógenos, grupos nitro, grupos alquilo y alcoxi, o los ésteres o amidas de grupos de ácido carboxílico; N grupos sulfonamida alquilo. R_1 y R_2 independientemente uno de otro, hidrógeno, deuterio o un grupo hidroxil sustituido; y R_3 es un grupo alquilo, alcoxi o acilamino.

23. 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, en donde dicha sustancia marcadora es:

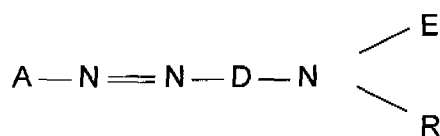


en donde A, D y E, independientemente uno de otro, son moléculas carbocíclicas, N es nitrógeno y R es un grupo alquilo o átomo de hidrógeno; o.



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, independientemente uno del otro, átomos alógenos, grupos nitro, grupos alquilos y alcoxi, o los ésteres o amidas de grupos de ácido carboxílico; N grupos sulfonamida alquilo. R_1 y R_2 independientemente uno de otro, hidrógeno, deuterio o un grupo hidroxi sustituido; y R_3 es un grupo alquilo, alcoxi o acilamino.

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



en donde A, D y E, independientemente uno de otro, son moléculas carbocíclicas, N es nitrógeno y R es un grupo alquilo o átomo de hidrógeno.

25. Un marcador tal como se reivindica en la reivindicación 24 en donde A, D y E se seleccionan independientemente uno de otro, del grupo que consiste en benceno y naftaleno.

26. Un marcador tal como se reivindica en la reivindicación 24 en donde R es un grupo alquilo C_1 , $-C_{20}$ ramificado o no ramificado.

27. Un marcador tal como se reivindica en la reivindicación 26 en donde los átomos de hidrógeno unidos a los anillos A, D y E se sustituyen por uno o más de otros átomos o grupos que no imparten a la molécula una apreciable solubilidad en agua.

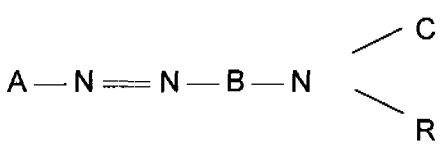
172

28. Un marcador tal como se reivindica en la reivindicación 2 en donde E se selecciona del grupo que consiste en átomos halógenos, grupos nitro, alquilo, alcoxi o hidroxilo, ésteres carboxílicos, grupos carboxamida o sulfonamida.

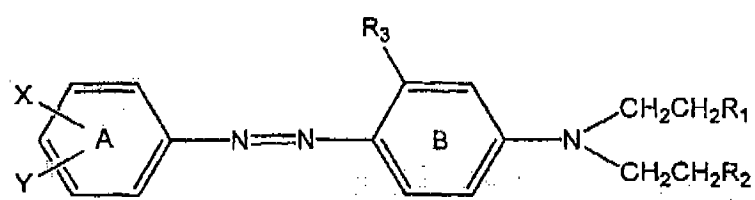
29. Un método para identificar un producto de petróleo que contiene un marcador que puede reaccionar con ácido, el cual comprende:

- a. la obtención de una muestra de producto de petróleo que contiene un marcador que puede reaccionar con ácido;
- b. el agregado 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.
- c. la detección de dicho color,

en donde dicha sustancia marcadora es:



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



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 hidroxilo sustituido; y R₃ es un grupo alquilo, alcoxi o acilamino.

30. Un método tal como se reivindica en la reivindicación 29 en donde dicho marcador se detecta y cuantifica con un espectrofotómetro.

173

31. Un método tal como se reivindica en la reivindicación 30 en donde dicho marcador es fluorescente y se detecta y cuantifica por medio de un espectrofluorímetro.

32. Un método tal como se reivindica en la reivindicación 31 en donde dicho marcador se detecta y cuantifica con un espectrofluorímetro.

33. Un método tal como se reivindica en la reivindicación 32 en donde dicho marcador está etiquetado isotópicamente y dicho isótopo se detecta.