



Industria y Comercio

Organización y
Digitalización CSA Ltda

S U P E R I N D E N C I A



INVENTARIO

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

08-71242

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

DERIVADOS DE ANTRAQUINONA COMO SUSTANCIAS MARCADORAS

PARA LIQUIDOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BASF SE

DOMICILIO

LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-071242- -00000-0000

Fecha: 2008-07-10 15:57:05

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 NUECREACIONE

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 127

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE**PCT****ENTRADA EN FASE NACIONAL**

20 Julio 2008

SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I.☐ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**Nombre: **BASF SE**sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Alemania.Dirección: 67056 Ludwigshafen,
AlemaniaDomicilio: Ludwigshafen,
Alemania**IDENTIFICACIÓN**C.C. ☐NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**Nombre: **EMILIO FERRERO**

Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35

Teléfono: 347 36 11

Fax: 211 86 50

E-mail: clientes@camyp.com.

Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓNC.C. ☒NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cual _____

Número 438.019 T.P./31.929

4

**INVENTOR (ES)
(72)**1. **Rüdiger SENS**Faselwiwse 15,
67069 Ludwigshafen
Alemania3. **Sophia EBERT**Richard-Wagner-Str.53,
68165 Mannheim
Alemania5. **Wolfgang AHLERS**Mozartstraße 18,
67245 Lambsheim
Alemania2. **Thomas GEßNER**Gundolfstr. 1,
69120 Heidelberg
Alemania4. **Christos VAMVAKARIS**Otto Beck Straße 10,
68165 Mannheim
Alemania

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/EP2007/063813Fecha: 12 de diciembre de 2007Publicación Internacional No. WO 2008/074709 A1Fecha: 26 de junio de 2008

6

Título (54)**DERIVADOS DE ANTRAQUINONA COMO SUSTANCIAS MARCADORAS PARA
LIQUIDOS**

7

Clasificación Internacional (51) C07D 209/058

8

PrioridadSI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

EP

(32) Fecha

20 de diciembre de 2006

(31) Número de Solicitud

06126725.8

9

Comprobante de pago No.: 08-52,325**Fecha:** 1º de julio de 2008

2

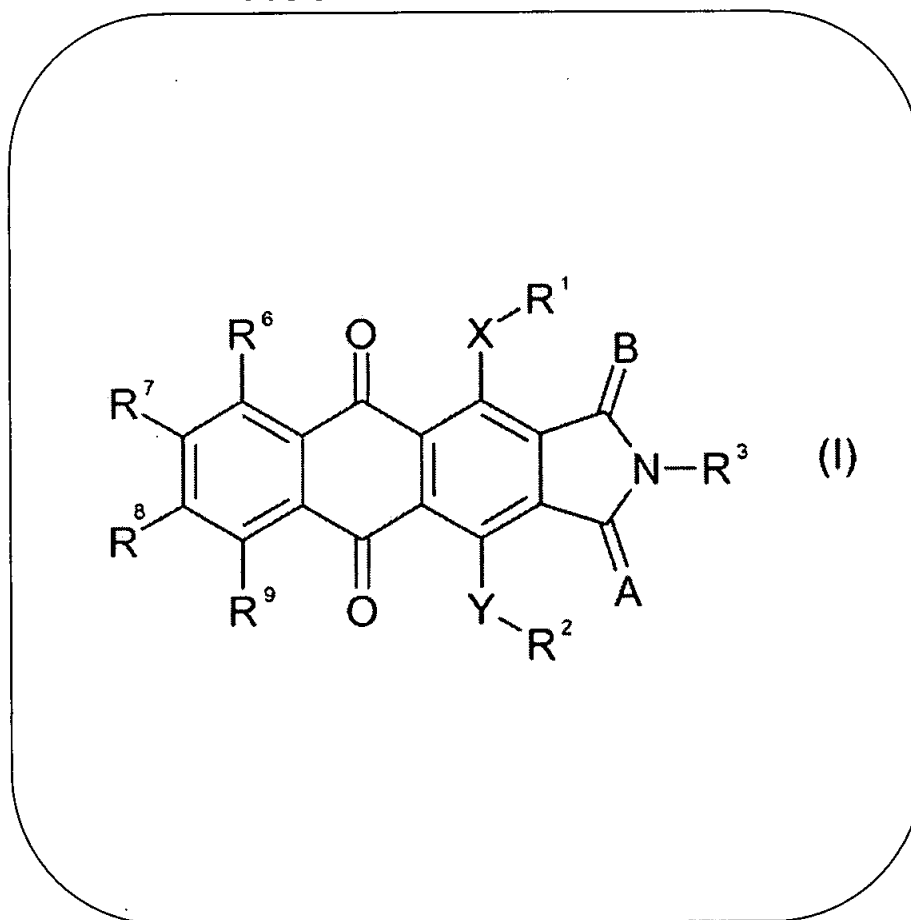
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 501.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2008/074709 A1

Descripción:

Páginas 42 en el idioma original

Páginas 41 en español

Reivindicaciones: Número (s) 23

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210.** Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ **Forma PCT/IB/306.** Notificación de la inscripción del cambio de nombre del solicitante de **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** por **BASF SE**

4. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

CAVELIER

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

179

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

BASF SE

domiciliado (s) en/of 67056 Ludwigshafen, Germany

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se presentare impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law, so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me: (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial; as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal,

protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 3rd day of April 2008
en/in Ludwigshafen am Rhein
por/by _____

Firma

BASF SE

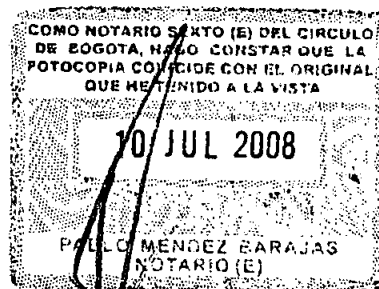
Signatura

PPC *Dr. Thomas Cimniak* *Dr. Alexander Wallon*

Dr. Thomas Cimniak

Dr. Alexander Wallon

directors



U.R.Nr. 819 /2008

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing twice mentioned signatures of

1. graduate chemist Dr. Thomas **Cimniak**, chemist,
at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,
2. graduate chemist Dr. Alexander **Wallon**, chemist at
Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,

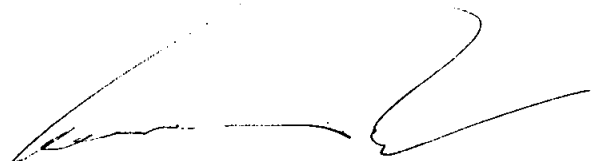
are true and valid.

Graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Wallon are acting on behalf of BASF SE at Ludwigshafen/Rhine.

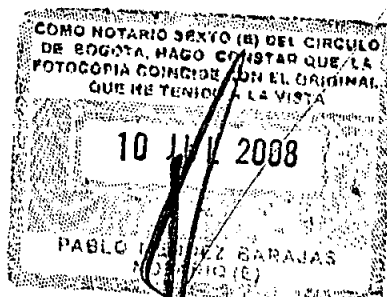
After having checked today the competent register of commerce, I herewith confirm that **graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Wallon** are directors who are authorized to jointly represent

BASF SE (Societas Europaea = European Company), Ludwigshafen/Rhine. I certify that this firm is a legal person duly organized under the laws of the Federal Republic of Germany and under the laws of the EUROPEAN UNION and that it is registered at the District Court of Ludwigshafen/Germany (**HR B 6000**).

Ludwigshafen/Rhine, this 3rd day of April, 2008



notary public



Wert: 5.112,92 Euro

f

1337

APOSTILLE

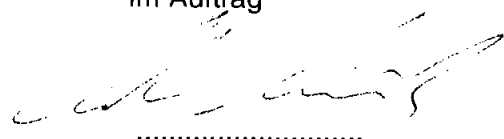
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

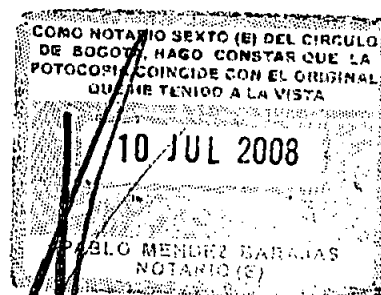
5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 7. April 2008
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 511/08

9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift
Im Auftrag



.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,-- €



Beglaubigte Abschrift
Bescheinigung gemäß § 21 BNotO
über die Rechtsnachfolge der
BASF Aktiengesellschaft

certified copy
Certificate
in conformity with Sec. 21 of the Federal German
Ordinance for Notaries (BNotO)
concerning the legal succession of
BASF Aktiengesellschaft

- 1. BASF Aktiengesellschaft**
Die BASF Aktiengesellschaft mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland, war in der Rechtsform der Aktiengesellschaft deutschen Rechts bis zum 14.01.2008 im Handelsregister des Amtsgerichts -Registergericht- Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland unter HRB 3000 eingetragen.
- 2. BASF SE**
Die BASF Aktiengesellschaft wurde mit Beschluss der Hauptversammlung vom 26.04.2007 im Wege des Formwechsels nach Maßgabe des Umwandlungsplanes vom 27.02.2007 in die BASF SE mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland umgewandelt.
Die BASF SE mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland ist seit dem 14.01.2008 in der Rechtsform der Societas Europaea im Handelsregister des Amtsgerichts -Registergericht- Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland unter HRB 6000 eingetragen.

Die BASF SE ist deshalb Rechtsnachfolgerin der BASF Aktiengesellschaft.

Ausweislich des Artikel 37 Abs. 2 der VERORDNUNG (EG) Nr. 2157/2001 DES RATES vom 08. Oktober 2001 über das Statut der Europäischen Gesellschaft (SE) hatte diese Umwandlung weder die Auflösung der Gesellschaft noch die Gründung einer neuen juristischen Person zur Folge.

- 3. Nachweis**
Die vorbeschriebene Rechtsnachfolge stelle ich, Notar, hiermit fest aufgrund meiner heutigen Einsicht in die zwei genannten Handelsregister.

Ludwigshafen am Rhein (Bundesrepublik Deutschland), den 14. Januar 2008



- 1. BASF Aktiengesellschaft**
BASF Aktiengesellschaft with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, was registered in the form of a stock corporation [Aktiengesellschaft] in the commercial register of the district court -court of registry- in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, under the entry number HRB 3000 until January 14, 2008.
- 2. BASF SE**
As resolved by the Annual Meeting of Shareholders on April 26, 2007, BASF Aktiengesellschaft has been converted by way of change of legal form pursuant to the Conversion Plan of February 27, 2007 into BASF SE with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany.
BASF SE with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, is registered as from January 14, 2008 in the legal form of a Societas Europaea in the commercial register of the district court – court of registry – of Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, under the entry number HRB 6000.

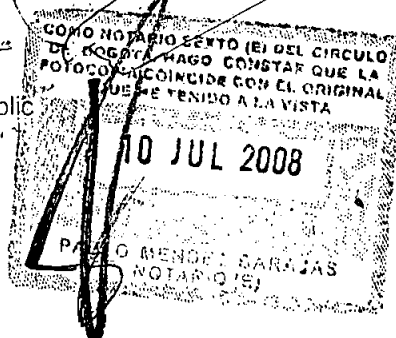
Therefore, BASF SE is the legal successor of BASF Aktiengesellschaft.

As set forth in Art. 37 para. 2 of Council Regulation (EC) No. 2157/2001 of October 8, 2001 on the Statute for a European Company (SE) this conversion neither resulted in the dissolution of the company nor in the establishment of a new legal person.

- 3. Confirmation**
Based on today's inspection of the commercial register, I, Notary public, certify the aforedescribed legal succession.

Ludwigshafen/Rhine (Federal Republic of Germany), January 14, 2008

Notar/Notary Public



Die Übereinstimmung vor-
stehender Abschrift mit
der Urschrift wird hiermit
beglaubigt.

Ludwigshafen am Rhein
(Bundesrepublik Deutschland)
den, 22. Januar 2008

I hereby certify the copy
reproduced above to be a
true and correct copy of
the original record.

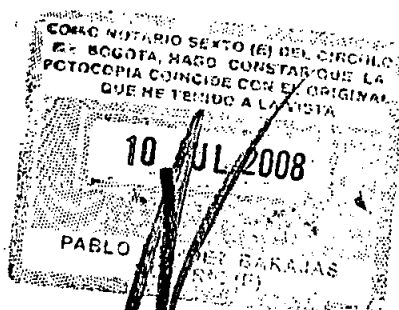
Ludwigshafen/Rhine
(Federal Republic of Germany),
January 22, 2008



Notar/Notary Public

Gebührenwert: 2.000,--EUR

Value of fee: 2.000,--EUR



9

APOSTILLE

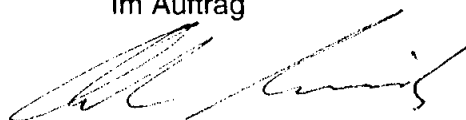
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

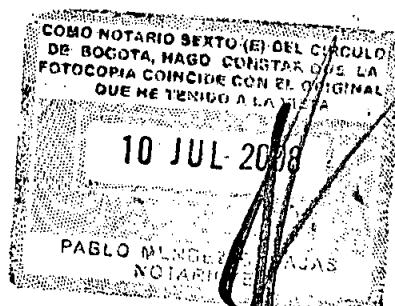
5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 7. April 2008
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 512/08

9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift
Im Auftrag



.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 10,-- €



TRADUCCIÓN OFICIAL 111/2008 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL DE ACUERDO CON EL CUAL **BASF SE.**, EMPRESA DOMICILIADA EN 67056 LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, OTORGA PODER A EMILIO FERRERO, TPA 31929, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, TPA 23555 Y A DANIEL PEÑA, TPA 65620.

EXPEDIDO Y FIRMADO HOY 3 DE ABRIL DE 2008 EN LUDWIGSHAFEN AM RHEIN, POR DR. THOMAS CIMNIAK Y ALEXANDER WALLON, DIRECTORES U.R.NR. 819/2008

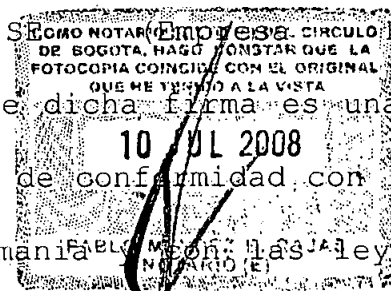
Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente certifico y confirmo que las dos firmas arriba mencionadas de 1- El químico graduado Dr. Thomas Cimniak, químico de Ludwigshafen/Rhine, personalmente conocido mío 2- El químico graduado Dr. Alexander Wallon, químico de Ludwigshafen/Rhine, personalmente conocido mío son verídicas y válidas.

Los químicos graduados, doctores Cimniak y Wallon actúan a nombre de BASF SE en Ludwigshafen/Rhine.

Después de haber verificado hoy el registro de comercio pertinente, confirmo que los químicos graduados Dr. Cimniak y Dr. Wallon son directores autorizados para representar conjuntamente a BASF (Empresas Europeas), Ludwigshafen/Rhine. Certifico que dicha firma es una persona jurídica debidamente constituida de conformidad con las leyes de la República Federal de Alemania y con las leyes de la UNION EUROPEA y que está registrada en la Corte de distrito de Ludwigshafen/Alemania (HR B 6000)

Ludwigshafen/Rhine, 3 de abril de 2008.

Firma ilegible, notario público



Valor pagado: 5112,92 Euros

Apostilla número 91 Eb-511/08

Bogotá, 9 de mayo de 2008.

COLO-16452-841-001-6

ECN\ECN\ID-125389\WPCL002G

Eduardo Calado 2

Eduardo Galeano - Wapichan
• TRADIÇÃO - O CLASSE
INGLES - LEMOS - LEMAS
Nov. 04. 1978 - da 1978

MAY 12 11:06 AM '68
 OFFICE OF THE ATTORNEY GENERAL
 WASHINGTON, D.C.

MR. TOLSON
JAN 15 1964

760613
Eduardo Cabell
CALLE 130 N. 1300
SAN JUAN, P.R. 00906
TEL: 755-1000 FAX: 755-1000

SECRET

COMO NOTARIO SENTO (C) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

10 JUL 2008

PABLO MENDEL BARAJAS
NOTARIO (C)

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

*Gerardo Colacho
Voguera*

COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA
SANTAFE DE BOGOTA, 12 MAY 2008

 DOCEX JURIS CIVILIS



COMO NOTARIO SEXTO (E) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCopia COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

10 JUL 2008

PABLO MENDEZ
NOTARIO

TRADUCCION OFICIAL No. 14939

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

Traducción de los sellos y autenticaciones en alemán que aparecen en el documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del cual BASF SE, domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania, nombra como sus representantes a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa 23555 y DANIEL PEÑA tpa. 65.620, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia. Dado y firmado el 3 de abril de 2008 en Ludwigshafen am Rhein. Hay dos firmas ilegibles de los señores Dr. Thomas Cimniak y Dr. Alexander Wallon.

Sigue certificación en inglés de las firmas antecedentes por el notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer, el 3 de abril de 2008 bajo UR No. 819 / 2008.

Fdo.: firma ilegible. (hilo y oblea notarial). Valor: 5.112,92 Euros.

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

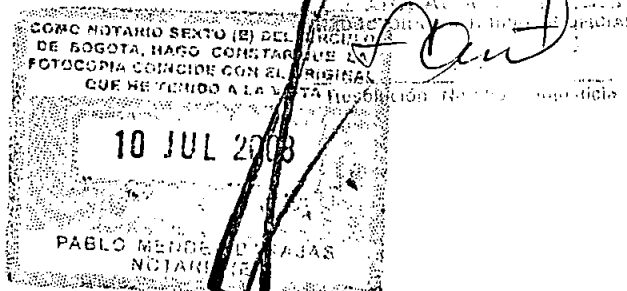
1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por el notario Draxel-Fischer
3. Actuando en calidad de notario público
4. Lleva el sello oficial del notario Draxel-Fischer,
notario de Ludwigshafen am Rhein

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 7 de abril de 2008
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb - 511/08
9. Sello
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma
p.e. Fdo.: firma ilegible
(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

Costas:
Derechos 12,00 €



COMO NOTARIO SEATO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LAO FIRMANO DE

Del Alvega
Del Weber

CONCORDAN CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA

SANTAFE DE BOGOTA, 1-2 MAY 2008

 COLEX JUNE CIVIL



COMO NOTARIO SEATO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA COPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

10 JUL 2008

PAUL... PARAJAS

Copia certificadaCertificación según § 21 Reglamento federal notarial (BnotO) sobre la sucesión legal de BASF Aktiengesellschaft.**1. BASF Aktiengesellschaft**

La BASF Aktiengesellschaft domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania, estuvo registrada hasta el 14.01.2008 en el Registro de Comercio del Juzgado Municipal de Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania -Registro de Comercio- en la forma jurídica del derecho alemán como Sociedad Anónima bajo HRB 3000.

2 BASF SE

Por resolución de la Asamblea General del 26.04.2007 la BASF Aktiengesellschaft por vía del cambio de forma según el plan de transformación del 27.02.2007 se transformó en la BASF SE domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania.

La BASF SE domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania, está inscrita desde el 14.01.2008 en el Registro de Comercio del Juzgado Municipal de Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania -Registro de Comercio- en la forma jurídica de Societas Europaea bajo HRB 6000.

Por consiguiente, la BASF SE es la sucesora legal de la BASF Aktiengesellschaft.

Según lo estipulado en el Art. 37 Inc. 2 del Reglamento (CE) Nr. 2157/2001 del Consejo del 08 de octubre de 2001 sobre los estatutos de la Sociedad Europea (SE) esta transformación no tuvo como consecuencia ni la disolución de la sociedad ni la constitución de una nueva persona jurídica.

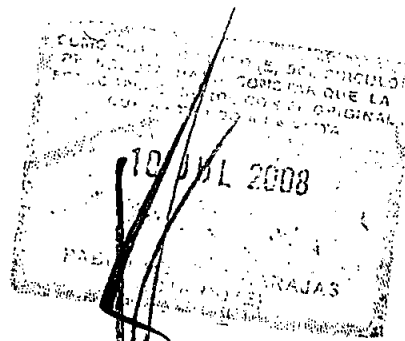
3. Certificación

Yo, el notario, certifico la sucesión antes descrita por haber tenido hoy a la vista los dos Registros Mercantiles antes mencionados.

Ludwigshafen am Rhein (República Federal de Alemania), 14. de enero de 2008

Fdo.: firma ilegible
Notario

(sello redondo en tinta)
Ludwig Draxel-Fischer



(dorso)

Se certifica que la copia antecedente coincide con su original.

Ludwigshafen am Rhein

(República Federal de Alemania)

22 de enero de 2008.

Fdo.: firma ilegible

Notario

(sello redondo en tinta)

Ludwig Draxel-Fischer

Derechos: 2.000,-- Euros

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por el notario Draxel-Fischer
3. Actuando en calidad de notario público
4. Lleva el sello oficial del notario Draxel-Fischer,
notario de Ludwigshafen am Rhein

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 7 de abril de 2008
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb - 512/08
9. Sello
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma
p. e. Fdo.: firma ilegible
(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

Costas:
Derechos 10,00 €

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 9 de mayo de 2008
C. 3545



DEPARTAMENTO DE
RELACIONES EXTERIORES
BOGOTÁ D.C.

2008 MAY 12

11:06

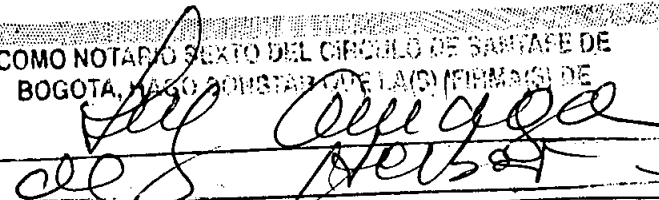
SECRETARIA DE
JUSTICIA Y
PACIFICACION

160577

JUZ Amloco

SECRETARIA DE
JUSTICIA Y
PACIFICACION

BOGOTÁ, 9 DE MAYO DE 2008
BOGOTÁ, 9 DE MAYO DE 2008
Resolución No. 000000000000

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
 BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMAS DE

 COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR
 EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA
 SANTAFE DE BOGOTA, 12 MAY 2008



COMO NOTARIO SEXTO (E) DEL CIRCULO
 DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
 FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
 QUE HE TENIDO A LA VISTA
 10 JUL 2008
 PABLO A. VILLALBA

66
13

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a No. 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención: *derivados de*
antraquinona como marcadores
para líquidos

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituída y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
citada Compañía queda facultada para solicitar en su
nombre la patente correspondiente en la República de
Colombia

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Rüdiger Sens
Faselwiese 15, 67069 Ludwigshafen
Germany
Citizen of Germany

Thomas Geßner
Gundolfstr.1, 69120 Heidelberg
Germany
Citizen of Germany

Sophia Ebert
Richard-Wagner-Str. 53, 68165 Mannheim
Germany
Citizen of Germany

Christos Vamvakaris
Otto Beck Straße 10, 68165 Mannheim
Germany
Citizen of Germany

Wolfgang Ahlers
Mozartstraße 18, 67245 Lambsheim
Germany
Citizen of Germany

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:
Anthraquinone derivatives as markers for liquids

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of
Germany

domiciled in

67056 Ludwigshafen, Germany

all rights inherent to said invention and that the above
mentioned company hereby is enabled to apply, in its name,
for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

1A

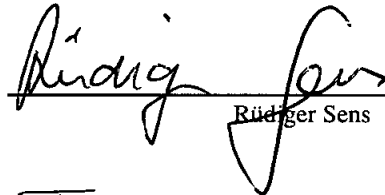
Dado y firmado hoy

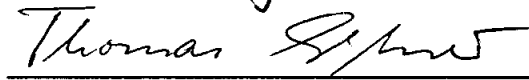
Given and signed this

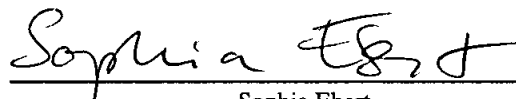
25. Okt. 2007

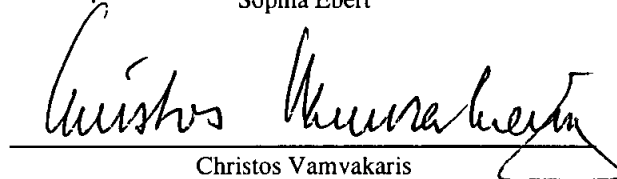
Firma

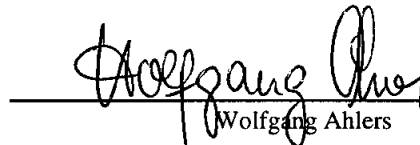
Signature


Rüdiger Sens


Thomas Geßner


Sophia Ebert


Christos Vamvakaris


Wolfgang Ahlers

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-343

CO Assignment Form 01 11/98

U.R.Nr. 2419/2007

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing signatures of

1. Mr. Rüdiger **Sens**, residing at Faselwiese 15,
67069 Ludwigshafen, Germany, personally known to me,
2. Mr. Thomas **Geßner**, residing at Gundolfstr. 1,
69120 Heidelberg, Germany, personally known to me,
3. Mrs. Sophia **Ebert**, residing at Richard-Wagner-
Str. 53, 68165 Mannheim, Germany, personally known to me,
4. Mr. Christos **Vamvakaris**, residing at Otto Beck
Straße 10, 68165 Mannheim, Germany, personally known to me,
5. Mr. Wolfgang **Ahlers**, residing at Mozartstraße 18,
67245 Lambsheim, Germany, personally known to me,

are true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 25th day of October, 2007




notary public

Wert 5.112,92 €

18

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

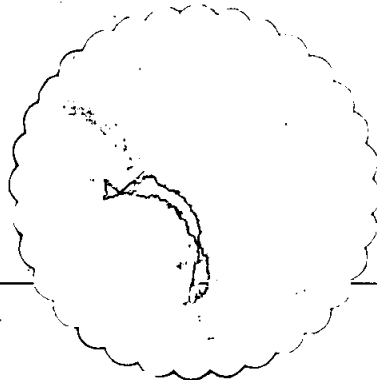
1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 13. November 2007
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 1521/07

9. Siegel/Stempel:

10. Unterschrift
Im Auftrag



A handwritten signature in black ink, appearing to read "Christian Köneke".

.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €

19

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 07.03/08a realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia, registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de cesión marcado con el número 0000058696 por medio del cual se transfiere la invención titulada "*Derivados de antraquinona como marcadores para líquido*" a favor de **BASF Aktiengesellschaft**, una sociedad constituida y existente de conformidad con las leyes de Alemania y domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania.

Dado y firmado por 25 de octubre de 2007 por todos los inventores mencionados en dicho documento.

Urk.R. Nr. 2419/2007

Yo, Ludwig Draxel-Fischer, Notario Público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente testifico y confirmo que las firmas anteriores de

1. El señor Rüdiger **Sens**, domiciliado en Faselwiese 15, 67069 Ludwigshafen, Alemania, a quien conozco personalmente,
2. El señor Thomas **Geßner**, domiciliado en Gundolfstr. 1, 69120 Heidelberg, Alemania, a quien conozco personalmente,
3. La señora Sophia **Ebert**, domiciliada en Richard-Wagner-Str. 53, 68165 Mannheim, Alemania, a quien conozco personalmente,
4. El señor Christos **Vamvakaris**, domiciliado en Otto Beck Straße 10, 68165 Mannheim, Alemania, a quien conozco personalmente,
5. El señor Wolfgang **Ahlers**, domiciliado en Mozartstraße 18, 67245 Lamsheim, Alemania, a quien conozco personalmente,

son auténticas y válidas.

20
18

Firma Ilegible

Notario Público

WILEY-BLANK COMPANY

41-011-5

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

785730

Diego Valero
 SUBALFESQUE DE LA FUERZA ARMADA
 DOCUMENTO DE EMPRESA
 AS FUNCIONES INDICADAS

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2008 JUL -4 P 1:34

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

21

La presente traducción oficial No. 0117/08 fue elaborada por Hernando Torres Barrera, Traductor e Intérprete Oficial, según Resolución 01305 de 1998 del Ministerio de Justicia y del Derecho.

A continuación se traduce una apostilla en alemán, que acompaña a una CESIÓN.

APOSTILLA

(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. está firmado por el notario
D r a x e l - F i s c h e r
3. en su calidad de Notario Público
4. lleva el sello del Notario Ludwig Draxel-Fischer
en Ludwigshafen am Rhein

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 13 de Noviembre de 2007
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb - 1521 - /07

9. Sello/timbre

10. Firma

En representación:



.....
(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

Anotación de Gastos Notariales:
Tasa 12,00 €

SELLO EN ALTO RELIEVE: TRIBUNAL REGIONAL EN FRANKENTHAL
(PFALZ) *

Bogotá, D.C., 2 de julio de 2008



HERNANDO TORRES BARRERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998

JUL-4 P 1:34 PM

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

DECLASSIFIED
RESPONSE

78,5731

Hernando Torres.
CUBA PARA APLICAR EL
DOCUMENTO DESARROLLA
AS FUNCIONES INDICADAS

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Juni 2008 (26.06.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/074709 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 209/58 (2006.01) C10M 171/00 (2006.01)
C10L 1/00 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/063813

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2007 (12.12.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06126725.8 20. Dezember 2006 (20.12.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

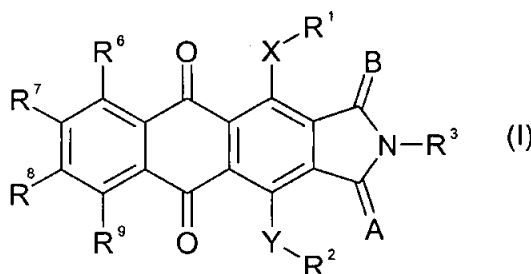
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SENS, Rüdiger [DE/DE]; Faselwiese 15, 67069 Ludwigshafen (DE). GESSNER, Thomas [DE/DE]; Gundolfstr.1, 69120 Heidelberg (DE). EBERT, Sophia [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 53, 68165 Mannheim (DE). VAM-VAKARIS, Christos [DE/DE]; Otto Beck Strasse 10, 68165 Mannheim (DE). AHLERS, Wolfgang [DE/DE]; Mozartstrasse 18, 67245 Lambsheim (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: ANTHRAQUINONE DERIVATIVES AS MARKERS FOR LIQUIDS

(54) Bezeichnung: ANTHRACHINONDERIVATE ALS MARKIERSTOFFE FÜR FLÜSSIGKEITEN



(57) Abstract: Use of compounds of the general formula (I) as markers for liquids, methods of detecting markers in liquids, methods of identifying liquids and a selected compound of the general formula (I).

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Markierstoffe für Flüssigkeiten, Verfahren zur Detektion von Markierstoffen in Flüssigkeiten, Verfahren zur Identifizierung von Flüssigkeiten und ausgewählte Verbindung der allgemeinen Formel (I).

WO 2008/074709 A1

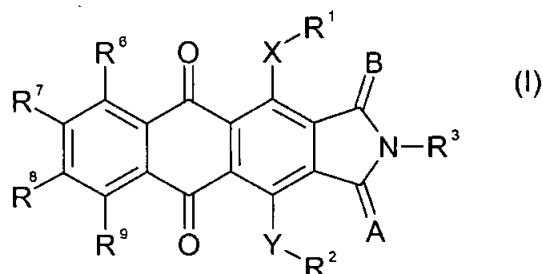
23

Anthrachinonderivate als Markierstoffe für Flüssigkeiten

Beschreibung:

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen

Formel (I)



als Markierstoffe für Flüssigkeiten, wobei die Symbole folgende Bedeutung haben

10	X, Y	unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, O, NR ⁴ , Heterocyclen,
	A, B	unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, O, NR ⁵ ,
	M	Alkalimetalle,
15	R ¹ , R ²	unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, H, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkenyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkynyl, C ₃ -C ₁₅ -Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclen,
	R ³	C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkylcarbonyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkenyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkenylcarbonyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkynyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkynylcarbonyl, C ₃ -C ₁₅ -Cycloalkyl, C ₃ -C ₁₅ -Cycloalkylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl, Heterocyclen,
20	R ⁴	H, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkenyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkynyl,

- C₃-C₁₅-Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclen,
- R⁵ H, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₂-C₂₀-Alkynyl,
C₃-C₁₅-Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclen,
- R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, H,
- 5 C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-
Alkoxy carbonyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₂-C₂₀-Alkenylcarbonyl, C₂-
C₂₀-Alkynyl, C₂-C₂₀-Alkynylcarbonyl, C₃-C₁₅-Cycloalkyl,
C₃-C₁₅-Cycloalkylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl, Aryloxy,
Aryloxy carbonyl, Heterocyclen, NR¹R², Halogen, CN, NO₂,
- 10
- wobei die Substituenten R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ oder R⁹ jeweils an beliebiger Po-
sition durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen sein können, wobei die An-
zahl dieser Heteroatome nicht mehr als 10, bevorzugt nicht mehr als 8, ganz beson-
ders bevorzugt nicht mehr als 5 und insbesondere nicht mehr als 3 beträgt, und/oder
- 15 jeweils an beliebiger Position, allerdings nicht mehr als fünfmal, bevorzugt nicht mehr
als viermal und besonders bevorzugt nicht mehr als dreimal, durch NR¹R², CONR¹R²,
COOM, COOR¹, SO₃M, SO₃R¹, CN, NO₂, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, Aryl, Aryloxy,
Heterocyclen, Heteroatome oder Halogen substituiert sein können, wobei diese eben-
falls maximal zweimal, bevorzugt maximal einmal mit den genannten Gruppen substitu-
- 20 iert sein können.

Die Erfindung betrifft weiterhin Flüssigkeiten, die eine Verbindung der allgemeinen
Formel (I) als Markierstoff enthalten. Ferner betrifft die Erfindung Verfahren zur Detek-
tion von Markierstoffen in Flüssigkeiten und zur Identifikation von Flüssigkeiten, welche

25

mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung verschiedene neue Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Ansprüchen, der Beschreibung und den Beispielen zu entnehmen. Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes nicht nur in der jeweils konkret angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen. Bevorzugt beziehungsweise ganz bevorzugt sind insbesondere auch diejenigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, in denen alle Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes die bevorzugten beziehungsweise ganz bevorzugten Bedeutungen haben.

Bestimmte Anthrachinonderivate und ihre Verwendung als Markierstoffe für Mineralölprodukte sind bekannt.

In der US 3,164,449 werden Anthrachinonderivate und ihre Verwendung als Markierstoffe für Mineralöle beschrieben. Die in dieser Schrift beschriebenen Anthrachinonderivate umfassen nicht Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

20

EP 1 001 003 A1 beschreibt ein Verfahren zur unsichtbaren Markierung von Mineralölprodukten mit Hilfe von Farbstoffen. Diese Farbstoffe können unter anderem auch bestimmte 1,4-substituierte Anthrachinonderivate sein, die jedoch Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nicht umfassen.

26

- Die Schriften EP 1 323 811 A2, EP 1 422 284 A2, EP 1 426 434 A2, EP 1 479 749 A1 und EP 1 486 554 A1 offenbaren Methoden zur Markierung von Mineralölen durch Zugabe verschiedener Anthrachinonderivate. Es handelt sich hierbei beispielsweise um
- 5 1,4,5,8-tetrasubstituierte Anthrachinone bzw. Anthrachinondimere, mit Absorptionsmaxima im Bereich von 710 bis 850 nm, oder tetra- bis octasubstituierte Anthrachinone, mit Absorptionsmaxima im Bereich von 690 bis 1000 nm. Mischungen verschiedener Anthrachinonderivate werden ebenfalls beschrieben. Die in diesen Schriften offenbarten Anthrachinonderivate umfassen nicht Verbindungen der allgemeinen Formel (I).
- 10
- WO 2005/063942 A1 offenbart Kraft- und Schmierstoff-Konzentrate, welche mindestens ein Anthrachinonderivat als Markierungsstoff enthalten. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind nicht als Markierstoffe beschrieben.
- 15 Bestimmte Verbindungen der allgemeinen Formel (I), insbesondere spezielle Anthrachinondicarbonsäureimide („Anthrachinondicarboximide“) und Verfahren zu deren Herstellung sind bekannt.
- DE 939 044 und DE 945 112 beschreiben Verfahren zur Herstellung von am
- 20 Imidstickstoff substituierten 1,4-Diamino-2,3-anthrachinondicarbonsäureimiden und deren Verwendung beim Färben von Polyethylenterephthalsäureester-Fasern. Eine Verwendung dieser Verbindungen als Markierstoffe für Flüssigkeiten ist nicht offenbart.

27

DE 1 176 777 beschreibt die Herstellung von bestimmten Anthrachinondicarbonsäureimiden ausgehend von 1-Amino-4-nitroanthrachinon-2-carbonsäure. Eine Verwendung dieser Verbindungen als Markierstoffe für Flüssigkeiten ist nicht offenbart.

- 5 In der Praxis zeigt sich, dass viele der bekannten Markierstoffe, insbesondere in Mineralölen, mit den darin typischerweise vorhandenen Additiven, oder in Additiv-Konzentraten oftmals nicht die gewünschte Langzeitstabilität aufweisen. Durch die Einwirkung besagter Additive verändern sich beispielsweise die spektralen Eigenschaften (z.B. Extinktion) der Markierstoffe. Häufig ist daher eine genaue Detektion der Markierstoffe und eine zuverlässige Identifikation der Flüssigkeiten, insbesondere bei niedrigen Markierstoffkonzentrationen nach längeren Zeiträumen nur eingeschränkt möglich.

- Aufgabe der Erfindung war es daher, weitere Anthrachinonderivate und verwandte Verbindungen zur Verfügung zu stellen, welche sich nicht nur durch gute Löslichkeit, sondern auch durch gute Langzeitbeständigkeit und Lagerbeständigkeit in den zu markierenden Flüssigkeiten, insbesondere Mineralölen oder Additiv-Konzentraten, auszeichnen.

- 20 Eine Detektion der Markierstoffe findet häufig mit Hilfe spektroskopischer Methoden durch Nachweis der Absorption oder der Fluoreszenz statt. Je höher die Fluoreszenzquantenausbeute der Markierstoffe ist, desto empfindlicher kann eine Detektion selbst bei niedrigen Konzentration des Markierungsstoffs erfolgen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es daher Markierstoffe zu finden, die eine gegenüber den bekannten

Markierstoffen, insbesondere den für die Markierung von Mineralölen verwendeten Anthrachinonen, erhöhte Quantenausbeute aufweisen.

Die Detektion der Markierstoffe kann bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgen. Es
5 ist daher nötig Markierstoffe zu finden, deren Detektion möglichst temperaturunabhängig oder mit reproduzierbarer bekannter Temperaturabhängigkeit erfolgen kann.

Es wurde gefunden, dass die oben beschriebenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I), beispielsweise Anthrachinondicarbonsäureimide und verwandte Verbindun-
10 gen, sowohl eine gute Löslichkeit, wie auch eine sehr gute Langzeitstabilität, insbesondere gegenüber üblichen Kraftstoffadditiven, aufweisen. Weiterhin zeichnen sich insbesondere Anthrachinondicarbonsäureimide, die unter die oben beschriebenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) fallen, durch eine erhöhte Fluoreszenzquantenausbeute gegenüber den im Stand der Technik als Mineralölmarker verwendeten Anthrachinonderivate aus. Die gefundene Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz ist bei
15 den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) häufig sehr gering.

Ausdrücke der Form C_a-C_b bezeichnen im Rahmen dieser Erfindung chemische Verbindungen oder Substituenten mit einer bestimmten Anzahl von Kohlenstoffatomen.
20 Die Anzahl an Kohlenstoffatomen kann aus dem gesamten Bereich von a bis b, einschließlich a und b gewählt werden, a ist mindestens 1 und b immer größer als a. Eine weitere Spezifizierung der chemischen Verbindungen oder der Substituenten erfolgt durch Ausdrücke der Form C_a-C_b-V . V steht hierbei für eine chemische Verbindungs-

klasse oder Substituentenklasse, beispielsweise für Alkylverbindungen oder Alkylsubstituenten.

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom, oder Iod, vorzugsweise für Fluor, Chlor oder

- 5 Brom, besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor.

Alkalimetalle sind Li, Na oder K. Insbesondere können die Alkalimetalle (M) in der chemischen Gruppe $-\text{SO}_3\text{M}$ oder $-\text{COOM}$ als einwertige positiv geladene Ionen auftreten.

10

Im einzelnen haben die für die verschiedenen Substituenten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , X, Y, A und B angegebenen Sammelbegriffe folgende Bedeutung:

- $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, beispielsweise $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl oder $\text{C}_{11}\text{-C}_{20}$ -Alkyl, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl
- 15 beispielsweise $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, oder $\text{C}_4\text{-C}_6$ -Alkyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 2-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl,
- 20 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Tri-methylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, oder $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ -Alkyl, wie Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl oder Decyl sowie deren Isomere.

C₁-C₂₀-Alkylcarbonyl: eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) angebunden ist, bevorzugt C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl wie beispielsweise Formyl, Acetyl, n- oder iso-Propionyl, n-, iso-, sec- oder tert.-Butanoyl, n-iso-, sec- oder tert.-Pentanoyl, n- oder iso-Nonanoyl, n-Dodecanoyl.

C₁-C₂₀-Alkoxy bedeutet eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) angebunden sind, beispielsweise C₁-C₁₀-Alkoxy oder C₁₁-C₂₀-Alkoxy, bevorzugt C₁-C₁₀-Alkyloxy, insbesondere bevorzugt C₁-C₃-Alkoxy, wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy.

C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyl: ist eine Alkoxygruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) angebunden ist, bevorzugt C₁-C₁₀-Alkyloxycarbonyl.

C₂-C₂₀-Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, beispielsweise C₂-C₁₀-Alkenyl oder C₁₁-C₂₀-Alkenyl, bevorzugt C₂-C₁₀-Alkenyl wie C₂-C₄-Alkenyl, wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, oder C₅-C₆-Alkenyl, wie 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-

butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl oder 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, sowie C₇-C₁₀-Alkenyl, wie die Isomere von Heptenyl, Octenyl, Nonenyl oder Decenyl.

15

C₂-C₂₀-Alkenylcarbonyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) angebunden sind, bevorzugt C₂-C₁₀-Alkylcarbonyl wie beispielsweise Ethenoyl, Propenoyl, Butenoyl,

20 Pentenoyl, Nonenoyl sowie deren Isomere.

C₂-C₂₀-Alkinyll: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, beispielsweise C₂-C₁₀-Alkinyll oder C₁₁-C₂₀-Alkinyll, bevorzugt C₂-C₁₀-Alkinyll wie C₂-C₄-Alkinyll,

32

- wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Me-thyl-2-propinyl, oder C₅-C₇-Alkinyl, wie 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Me-thyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl oder 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl sowie C₇-C₁₀-Alkinyl, wie die Isomere von
- 10 Heptinyl, Octinyl, Noninyl, Decinyl.

- C₂-C₂₀-Alkinylcarbonyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) angebunden
- 15 sind, bevorzugt C₂-C₁₀-Alkinylcarbonyl wie beispielsweise Propinoyl, Butinoyl, Pentinoyl, Noninoyl, Decinoyl sowie deren Isomere.

- C₃-C₁₅-Cycloalkyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis zu 15 Kohlenstoffringgliedern, bevorzugt C₃-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes cyclisches System wie z. B. Norbornyl oder Norbenyl.
- 20

C₃-C₁₅-Cycloalkylcarbonyl: monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 15 Kohlenstoffringgliedern (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) angebunden sind, bevorzugt C₃-C₈-Cycloalkylcarbonyl.

- 5 Aryl: ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem enthaltend 6 bis 14 Kohlenstoffringglieder, z. B. Phenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, bevorzugt ein ein- bis zweikerniges, besonders bevorzugt ein einkerniges aromatisches Ringsystem.

- Arylcarbonyl: bevorzugt ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über eine Carbonylgruppe (-CO-) angebunden ist, wie z. B. Benzoyl, bevorzugt ein ein- bis zweikerniges, besonders bevorzugt ein einkerniges aromatisches Ringsystem.
- 10

- Aryloxy: ist ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem (wie vorstehend genannt), welches über ein Sauerstoffatom (-O-) angebunden ist, bevorzugt ein ein- bis zweikerniges, besonders bevorzugt ein einkerniges aromatisches Ringsystem.
- 15

- Aryloxycarbonyl: ist eine ein- bis dreikernige Aryloxygruppe (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) angebunden ist, bevorzugt ein ein- bis zweikerniges, besonders bevorzugt ein einkerniges Aryloxycarbonyl.
- 20

Heterocyclen: fünf- bis zwölfgliedrige, bevorzugt fünf- bis neungliedrige, besonders bevorzugt fünf- bis sechsgliedrige, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome, gegebenenfalls mehrere Ringe aufweisende Ringsysteme wie Furyl, Thiophenyl, Pyrrol,

34

Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrryl, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl. Die Heterocyclen können in beliebiger Weise chemisch an die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) angebunden sein, beispielsweise über eine Bindung zu einem Kohlenstoffatom des Heterocyclus oder eine Bindung zu einem der Heteroatome. Weiterhin, insbesondere, fünf- oder sechsgliedrige gesättigte stickstoffhaltige Ringsysteme, die über ein Ringstickstoffatom angebunden sind und die noch ein oder zwei weitere Stickstoffatome oder ein weiteres Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten können.

10

COOR¹: steht für Carbonsäuren (R¹ = H) oder Carbonsäureester (mit beispielsweise R¹ = C₁-C₂₀-Alkyl oder Aryl).

COOM: steht für Salze von Carbonsäuren (beispielsweise einwertige Alkalimetallsalze).

15

SO₃R¹: steht für Sulfonsäuren (R¹ = H) oder Sulfonsäureester (mit beispielsweise R¹ = C₁-C₂₀-Alkyl oder Aryl).

SO₃M: steht für Salze von Sulfonsäuren (beispielsweise einwertige Alkalimetallsalze).

20 CONR¹R²: steht für gegebenenfalls substituierte Carbonsäureamide. Beispielsweise sind in diesem Fall R¹ und R² gleich oder verschieden C₁-C₂₀-Alkyl oder Aryl.

Heteroatome sind Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel bevorzugt Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel.

35

Bevorzugt haben die Symbole in Formel (I) folgende Bedeutung:

	X, Y	unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, O, NR ⁴ ,
	A, B	unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, NH, O,
5	R ¹ , R ²	gleich oder verschieden H, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, Aryl,
	R ³	C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₃ -C ₁₅ -Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclen,
	R ⁴ ,	H, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, Aryl, Heterocyclen,
	R ⁶ , R ⁷ , R ⁸ , R ⁹	unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, H,
		C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy, C ₃ -C ₁₅ -Cycloalkyl,
10		Aryl, Aryloxy, NR ¹ R ² , Halogen, CN, NO ₂ .

Ganz bevorzugt haben die Symbole in Formel (I) folgende Bedeutung:

	X, Y	beide gleich NR ⁴ ,
	A, B	unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, NH, O,
15	R ¹ , R ²	H,
	R ³	C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₃ -C ₁₅ -Cycloalkyl, Aryl,
	R ⁴ ,	H,
	R ⁶ , R ⁷ , R ⁸ , R ⁹	unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, H,
		C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy, Aryl, Aryloxy, NR ¹ R ² , F, Cl, Br, CN,
20		NO ₂ .

Ebenfalls bevorzugt haben die Symbole in Formel (I) folgende Bedeutung:

	X, Y	beide gleich NR ⁴ ,
	A, B	O,

30

- R¹, R² H,
R³ C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₅-Cycloalkyl, Aryl,
R⁴, H,
R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, H,
5 C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, Aryl, Aryloxy, NR¹R², F, Cl, Br, CN,
NO₂.

Bevorzugt bzw. ganz bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen alle Symbole die bevorzugten bzw. ganz bevorzugten Bedeutungen haben.

Als Markierstoffe, können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl einzelne Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder Gemische von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden.

15

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können nach dem Fachmann geläufigen Methoden hergestellt werden, wie sie beispielsweise in M. C. Marschalk, Bull. Soc. Chim. 1937, 184 – 193, DE 1 769 470, DE 1 176 777, DE 939 044 und DE 945 112 beschrieben sind.

20

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind teilweise bekannt und teilweise neu.

Gegenstand der Erfindung sind daher unter anderem auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bei denen die Symbole in Formel (I) folgende Bedeutung haben:

	X, Y	NH,
	A, B	O,
	R ¹ , R ²	H,
	R ³	C ₁₃ -C ₂₀ -Alkyl,
5	R ⁶ , R ⁷ , R ⁸ , R ⁹	H.

Insbesondere bevorzugt ist Gegenstand der Erfindung die Verbindung mit R³=C₁₃-Alkyl: 1,4-Diamino-N-tridecyl-2,3-anthrachinondicarboximid. Der Tridecyl-Substituent in dieser Verbindung kann natürlich auch ein Isomerengemisch verschiedener Tridecyle darstellen.

Weiterhin bevorzugt sind Gegenstand der Erfindung die Verbindungen 1,4-Diamino-N-(2,6-diisopropylphenyl)-2,3-anthrachinondicarboximid oder 1,4-Diamino-N-(4-dodecylphenyl)-2,3-anthrachinondicarboximid, sowie Mischungen dieser Verbindungen. Der Dodecyl-Substituent in der Verbindung 1,4-Diamino-N-(4-dodecylphenyl)-2,3-anthrachinondicarboximid kann natürlich auch ein Isomerengemisch verschiedener Dodecyle darstellen.

Geeignete Flüssigkeiten, die mittels der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren markiert werden können, sind insbesondere Wasser oder organische Flüssigkeiten, beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, Pentanol, Isopentanol, Neopentanol oder Hexanol, Glykole, wie 1,2-Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-

38

Propylenglykol, 1,2-, 2,3- oder 1,4-Butylenglykol, Di- oder Triethylenglykol oder Di- oder Tripropylenglykol, Ether, wie Methyl-tert.-butylether, 1,2-Ethylenglykolmono- oder -dimethylether, 1,2-Ethylenglykolmono- oder -diethylether, 3-Methoxypropanol, 3-Isopropoxypropanol, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Diacetonalkohol, Ester, wie Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester oder Essigsäurebutylester, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Petrolether, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Tetralin, Dekalin, Dimethylnaphthalin, Testbenzin, Bremsflüssigkeiten oder Öle, wie Mineralöle, die erfindungsgemäß Benzin, Kerosin, Dieselöl und Heizöl umfassen, natürliche Öle, wie Olivenöl, Sojaöl oder Sonnenblumenöl, oder natürliche oder synthetische Motoren-, Hydraulik- oder Getriebeöle, z.B. Fahrzeugmotorenöl oder Nähmaschinenöl.

Besonders vorteilhaft verwendet man die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Markieren von Ölen, insbesondere Mineralölen.

Gegenstand der Erfindung sind des Weiteren Flüssigkeiten, bevorzugt Öle, insbesondere Mineralöle, welche mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) als Markierungsstoff enthalten.

Die als Markierstoffe zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden den Flüssigkeiten in solchen Mengen zugegeben, dass eine zuverlässige Detektion gewährleistet ist. Üblicherweise beträgt der (gewichtsbezogene) Gesamtgehalt an

Markierstoffen in der markierten Flüssigkeit etwa 0,1 bis 5000 ppb, bevorzugt 1 bis 2000 ppb und besonders bevorzugt 1 bis 1000 ppb.

- Zur Markierung der Flüssigkeiten werden die Verbindungen im Allgemeinen in Form
- 5 von Lösungen (Stammlösungen) zugegeben. Insbesondere bei Mineralölen eignen sich als Lösungsmittel zur Bereitung dieser Stammlösungen vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol oder höhersiedende Aromatengemische.

- Um eine zu hohe Viskosität solcher erfindungsgemäßer Stammlösungen (und damit
- 10 schlechte Dosier- und Handhabbarkeit) zu vermeiden, wählt man im allgemeinen eine Gesamtkonzentration der Markierstoffe von 0,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt, 0,5 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Stammlösungen.

- 15 Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können gegebenenfalls auch in Mischung mit anderen Markierstoffen/Farbstoffen verwendet werden. Die Gesamtmenge der Markierstoffe in den Flüssigkeiten liegt dann üblicherweise im zuvor beschriebenen Bereich.

- 20 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Markierung von Flüssigkeiten, vorzugsweise Ölen, insbesondere Mineralölen, wobei der Flüssigkeit eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) zugesetzt wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Detektion von Markierstoffen in Flüssigkeiten, welche mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten.

- 5 Die Detektion der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in den Flüssigkeiten erfolgt nach dem Fachmann bekannten gängigen Methoden. Da die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in der Regel ein hohes Absorptionsvermögen aufweisen und/oder hohe Fluoreszenzquantenausbeute zeigen, bietet sich im gegebenen Fall z.B. ein spektroskopischer Nachweis an. In diesem Zusammenhang wird explizit Bezug ge-
- 10 nommen auf die Offenbarung der Schriften WO 94/02570 (S. 14, Z. 10-46 und Abbildung 1), WO 99/55805 (S.22, Z. 7 – S. 34, Z. 46) und WO 99/56125 (S.22, Z. 22 – S. 46, Z. 15).

- Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weisen in der Regel ihr Absorptionsma-
- 15 ximum im Bereich von 500 bis 900 nm auf und/oder fluoreszieren im Bereich von 500 bis 1000 nm und können so mit geeigneten Instrumenten leicht detektiert werden.

Der Nachweis kann auf an sich bekannte Weise, zum Beispiel durch Messung des Absorptionsspektrums der zu untersuchenden Flüssigkeiten, erfolgen.

20

Man kann aber auch vorteilhaft die Fluoreszenz der in den Flüssigkeiten enthaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) anregen, vorteilhaft mit einem Halbleiterlaser oder einer Halbleiterdiode. Besonders günstig ist es, dabei einen Halbleiterlaser oder eine Halbleiterdiode mit einer Wellenlänge im Spektralbereich von $\lambda_{\max}$ -100 nm bis

41

$\lambda_{\max} + 20$ nm anzuwenden. $\lambda_{\max}$ bedeutet dabei die Wellenlänge des längstwelligen Absorptionsmaximums des Markierstoffs. Die Wellenlänge der maximalen Emission liegt dabei in der Regel im Bereich von 500 bis 900 nm.

- 5 Das so erzeugte Fluoreszenzlicht wird vorteilhaft mit einem Halbleiterdetektor, insbesondere mit einer Silicium-Photodiode oder einer Germanium-Photodiode, detektiert.

- Besonders vorteilhaft gelingt der Nachweis, wenn sich vor dem Detektor noch ein Interferenzfilter und/oder ein Kantenfilter (mit einer kurzwelligen Transmissionskante im Bereich von $\lambda_{\max}$ bis $\lambda_{\max} + 80$ nm) und/oder ein Polarisator befindet.
- 10

- Mittels der oben genannten Verbindungen gelingt es sehr einfach, markierte Flüssigkeiten nachzuweisen, selbst wenn die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nur in einer Konzentration von ungefähr 1 ppm (Nachweis durch Absorption) oder ungefähr
- 15 100 ppb (Nachweis durch Fluoreszenz) vorliegen.

- Ein bevorzugtes Verfahren zur Detektion von Markierstoffen in Flüssigkeiten, welche mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einer Menge enthalten, die ausreichend ist, bei Bestrahlung mit Strahlung einer geeigneten Wellenlänge eine
- 20 nachweisbare Fluoreszenz anzuregen, wird ausgeführt indem:

- a) die Flüssigkeit mit elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 500 bis 900 nm bestrahlt wird und
- b) die angeregte Fluoreszenzstrahlung mit einer Vorrichtung zum Nachweis von Strahlung im Bereich von 500 bis 1000 nm detektiert wird.

2/2

Ein weiteres bevorzugtes Verfahren zur Detektion von Markierstoffen in Flüssigkeiten, welche mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einer Menge enthalten, die ausreichend ist, bei Bestrahlung mit Strahlung einer geeigneten Wellenlänge

5 eine nachweisbare Absorption zu zeigen, wird ausgeführt indem:

- a) die Flüssigkeit mit elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 500 bis 900 nm bestrahlt wird und
- b) die Absorption der Strahlung a) mit einer Vorrichtung zum Nachweis von Strahlung im Bereich von 500 bis 900 nm detektiert wird.

10

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Identifizierung von Flüssigkeiten, vorzugsweise Ölen, insbesondere Mineralölen, welche eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einer Menge enthalten, die ausreichend ist, bei Bestrahlung mit einer geeigneten Wellenlänge eine nachweisbare Fluoreszenz anzuregen, wobei

- 15 a) die Flüssigkeit mit elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 500 bis 900 nm bestrahlt wird und
- b) die Absorption der elektromagnetischen Strahlung a) mit einer Vorrichtung zum Nachweis von Strahlung detektiert wird und
- c) die angeregte Fluoreszenzstrahlung mit einer Vorrichtung zum Nachweis
- 20 von Strahlung im Bereich von 500 bis 900 nm detektiert wird und
- d) die Flüssigkeit mit Hilfe der Absorption b) und/oder Fluoreszenz c) identifiziert wird und
- e) die Konzentration der Verbindung der allgemeinen Formel (I) in der Flüssigkeit mit Hilfe der Fluoreszenzstrahlung c) bestimmt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Identifizierung werden die Messdaten aus den Schritten b) und e) des Verfahrens verknüpft um die Identifizierung durchzuführen. Die Identifizierung kann als weiteren Schritt den

5 Abgleich mit bekannten spektroskopischen Daten enthalten. Beispielsweise handelt es sich bei den bekannten spektroskopischen Daten um elektronisch gespeicherte Spektren, die beispielsweise in Datenbanken abgelegt sein können.

Falls Gemische von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Markierstoff eingesetzt werden, so unterscheiden sich bevorzugt die Wellenlängenlagen der Absorptionsmaxima $\lambda_{\max}$ um einen spektroskopisch messbaren Betrag. Bevorzugt unterscheiden sich die Lagen der Absorptionsmaxima jeweils um den Betrag von mindestens 40 nm. $\lambda_{\max}$ bedeutet dabei die Wellenlänge des längstwelligsten Absorptionsmaximums des Markierstoffs.

15

Im allgemeinen können die Absorptionsbanden der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) entweder überlappen oder getrennt voneinander vorliegen. Durch gezielte Detektion und den kombinierten Nachweis mehrerer spektroskopischer Eigenschaften, beispielsweise in Absorption oder Fluoreszenz, lassen sich bei der erfindungsgemäßen

20 Verwendung von Mischungen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sogenannte „Fingerprint Systeme“ aufbauen.

Bevorzugt lassen sich auch unterschiedliche Mengenverhältnisse in einem Gemisch der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) dazu nutzen unterschiedliche Markier-

- stoffe zu erhalten. Bevorzugt lassen sich mit zwei Verbindungen V^1 und V^2 der allgemeinen Formel (I), die in n unterschiedlichen Mengenverhältnissen vorliegen n Markierstoffe zur erfindungsgemäßen Verwendung erhalten (n ist eine ganze Zahl größer 1). Beispielsweise lassen sich im Falle von $n=2$, mit den Mengenverhältnissen $V^1 : V^2 =$
- 5 1:2 und $V^1:V^2 = 2:1$, zwei Markierstoffe erhalten. Die jeweiligen Mengenverhältnisse kann der Fachmann an Hand von einfachen Routineversuchen für die jeweilige Anwendung feststellen.

- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden
- 10 neben Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weitere (mindestens ein), von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verschiedene, Markierungssubstanzen (MA) als Markierstoff eingesetzt. Bevorzugt werden in einem solchen Gemisch solche Markierungsstoffe (MA) eingesetzt, deren Absorptionsmaximum $\lambda_{\max}$ bei einer Wellenlänge liegt, die sich um mindestens 40 nm von der Lage der Absorptionsmaxima der im Ge-
- 15 misch auftretenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) unterscheidet. Bevorzugt werden in einem solchen Gemisch Markierungsstoffe (MA) eingesetzt, deren $\lambda_{\max}$ bei einer Wellenlänge liegt, die größer (längerwellig) ist als die der Verbindungen der allgemeinen Formel (I). Es lassen sich jedoch auch in einem solchen Gemisch Markierungsstoffe (MA) einsetzen, deren $\lambda_{\max}$ bei einer Wellenlänge liegt, die kleiner (kür-
- 20 zerwellig) ist als die der Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

Im allgemeinen können die Absorptionsbanden der Markierungsstoffe (MA) und der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) entweder überlappen oder getrennt voneinander vorliegen. Durch gezielte Detektion und den kombinierten Nachweis mehrerer

spektroskopischer Eigenschaften, beispielsweise in Absorption oder Fluoreszenz, lassen sich bei der erfindungsgemäßen Verwendung von Mischungen der Markierungsstoffe (MA) und der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sogenannte „Fingerprint Systeme“ aufbauen.

5

Bevorzugt lassen sich auch unterschiedliche Mengenverhältnisse in einem Gemisch der Markierungsstoffe (MA) und der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) dazu nutzen unterschiedliche Markierstoffe zu erhalten. Bevorzugt lassen sich mit zwei Verbindungen MA¹ der Markierungsstoffe (MA) und V² der allgemeinen Formel (I), die in n unterschiedlichen Mengenverhältnissen vorliegen n Markierstoffe zur erfindungsgemäßen Verwendung erhalten (n ist eine ganze Zahl größer 1). Beispielsweise lassen sich im Falle von n=2, mit den Mengenverhältnissen MA¹ : V² = 1:2 und MA¹:V² = 2:1, zwei Markierstoffe erhalten.

10

15 Das Mengenverhältnis von Markierungsstoffen (MA) zu Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist im allgemeinen abhängig von der jeweiligen Anwendung und der Nachweisempfindlichkeit des Markierungsstoffes (MA). Die jeweiligen Mengenverhältnisse kann der Fachmann an Hand von einfachen Routineversuchen für die jeweilige Anwendung feststellen.

20

Als mögliche Markierungsstoffe (MA) sind von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verschiedene Anthrachinone, Phthalocyanine (metallfrei und metallhaltig) oder Naphthalocyanine zu nennen. Bevorzugt werden von den Verbindungen der all-

46

gemeinen Formel (I) verschiedene Anthrachinone oder Phthalocyanine und besonders bevorzugt Phthalocyanine eingesetzt.

- Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können auch als Komponente in Additiv-
- 5 Konzentraten (im Folgenden, dem einschlägigen Sprachgebrauch folgend auch "Packages" genannt) zur Anwendung kommen, welche neben einem Trägeröl und einem Gemisch verschiedener Kraftstoffadditive in der Regel auch Farbstoffe sowie, zur unsichtbaren fiskalischen oder herstellerspezifischen Markierung, zusätzlich noch Markierstoffe enthalten. Diese Packages ermöglichen es, dass sich verschiedene Mineral-
- 10 ölvertriebsfirmen aus einem "Pool" von unadditiviertem Mineralöl versorgen können und erst mit Hilfe ihrer individuellen Packages dem Mineralöl, z.B. während der Abfüllung in entsprechende Transportbehälter, die firmenspezifische Additivierung, Farbigkeit sowie Markierung verleihen.
- 15 Solche erfindungsgemäßen Packages enthalten dann als Komponenten insbesondere:
- a) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I),
 - b) mindestens ein Trägeröl,
 - c) mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 - i. Detergenzien,
 - 20 ii. Dispergatoren und
 - iii. Ventilsitzverschleiß-hemmenden Additiven,
 - d) sowie gegebenenfalls weitere Additive und Hilfsmittel.

Als Trägeröle werden üblicherweise viskose, hochsiedende und insbesondere thermostabile Flüssigkeiten verwendet. Sie überziehen die heißen Metalloberflächen, z. B. die Einlassventile, mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm und verhindern oder verzögern dadurch die Bildung und Ablagerung von Zersetzungsprodukten an den Metalloberflächen.

Als Komponente b) der Kraft- und Schmierstoffadditiv-Konzentrate in Frage kommende Trägeröle sind beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral (SN) 500 bis 2000", synthetische Trägeröle auf Basis von Olefinpolymerisaten mit $M_N = 400$ bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert), von Polyalphaolefinen oder Polyinternalolefinen sowie synthetische Trägeröle auf Basis alkoxylierter langkettiger Alkohole oder Phenole. Als Trägeröle zu verwendende Addukte von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid an Polybutyl- oder Polyisobutenalkohole sind etwa in der Schrift EP 277 345 A1, weitere zu verwendende Polyalkenalkohol-Polyalkoxylate in der Schrift WO 00/50543 A1 beschrieben. Als weitere zu verwendende Trägeröle sind auch Polyalkenalkohol-Polyetheramine zu nennen, wie sie in der Schrift WO 00/61708 aufgeführt sind.

Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Trägeröle zum Einsatz kommen, sofern sie untereinander und mit den übrigen Komponenten der Packages verträglich sind.

48

Vergaser und Einlasssysteme von Verbrennungsmotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung, werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die beispielsweise durch Staubteilchen aus der Luft und unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum verursacht werden.

5

Zur Reduzierung oder Vermeidung dieser Verunreinigungen werden dem Kraftstoff Additive ("Detergenzien") zur Reinhaltung von Ventilen und Vergasern beziehungsweise Einspritzsystemen beigegeben. Derartige Detergenzien gelangen im Allgemeinen in Kombination mit einem oder mehreren Trägerölen zur Anwendung. Die Trägeröle üben
10 eine zusätzliche "Waschfunktion" aus, unterstützen und fördern oft die Detergenzien in ihrer reinigenden und reinerhaltenden Wirkung und können so zur Reduzierung der benötigten Menge an Detergenzien beitragen.

Erwähnt sei hier weiter, dass viele der üblicherweise als Trägeröle verwendeten Substanzen zusätzliche Wirkung als Detergenzien und/oder Dispergatoren entfalten, wes-
15 halb in einem solchen Fall der Anteil an letzteren reduziert werden kann. Solche Trägeröle mit Detergens-/Dispergatorwirkung sind etwa in der letztgenannten WO-Schrift dargelegt.

20 Auch lässt sich die Wirkungsweise von Detergenzien, Dispergatoren und Ventilsitzverschleiß-hemmenden Additiven oftmals nicht klar voneinander abgrenzen, weshalb diese Verbindungen summarisch unter Komponente c) aufgeführt sind. Übliche Detergenzien, welche in den Packages Anwendung finden, sind beispielsweise in den Schriften WO 00/50543 A1 und WO 00/61708 A1 aufgeführt und umfassen:

- Polyisobutenamine, welche gemäß der EP-A 244 616 durch Hydroformylierung von hochreaktivem Polyisobuten und anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylenaminopropylamin, Ethylendiamin,
- 5 Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin erhältlich sind,

- Poly(iso)butenamine, welche durch Chlorierung von Polybutenen oder Polyisobutenen mit Doppelbindungen überwiegend in der β - und γ -Position und anschließende Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder den oben genannten Polyaminen erhältlich
- 10 sind,

- Poly(iso)butenamine, welche durch Oxidation von Doppelbindungen in Poly(iso)-butenen mit Luft oder Ozon zu Carbonyl- oder Carboxylverbindungen und anschließende Aminierung unter reduzierenden (hydrierenden) Bedingungen erhältlich sind,

15

- Polyisobutenamine, welche gemäß der DE-A 196 20 262 aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlich sind,

- 20 gegebenenfalls Hydroxylgruppen enthaltende Polyisobutenamine, welche gemäß der WO-A 97/03946 durch Umsetzung von Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff und anschließende Hydrierung dieser Umsetzungsprodukte erhältlich sind,

SD

Hydroxylgruppen enthaltende Polyisobutenamine, welche gemäß der EP-A 476 485 durch Umsetzung von Polyisobutenepoxiden mit Ammoniak, Monoaminen oder den oben genannten Polyaminen erhältlich sind,

- 5 Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C₂-C₃₀-Alkanolen, C₆-C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂-C₃₀-Alkylaminen, C₁-C₃₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁-C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxyl- beziehungsweise Aminogruppe und anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder den oben genannten Polyaminen erhältlich sind, sowie

10

"Polyisobuten-Mannichbasen", welche gemäß EP-A 831 141 durch Umsetzung von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Aldehyden und Monoaminen oder den oben genannten Polyaminen erhältlich sind.

- 15 Weitere zu verwendende Detergenzien und/oder Ventilsitzverschleiß-hemmende Additive sind beispielsweise in der Schrift WO 00/47698 A1 aufgeführt und umfassen Verbindungen, welche mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_N) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung aufweisen, und welche ausgewählt sind aus:

20

- (i) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- (ii) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen,

- (iii) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- 5 (iv) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
- (v) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
- (vi) Polyoxy-C2-C4-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder
- 10 Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind,
- (vii) Carbonsäureestergruppen,
- 15 (viii) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen und
- (ix) durch Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen.
- 20
- Mono- oder Polyaminogruppen (i) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d.h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen – meist in der β - und γ -Position) oder konventionellem (d.h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Poly-

5 buten oder Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5000. Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, welches bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylen-

10 diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus der Schrift EP 244 616 A2 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mit-

tenständigen Doppelbindungen (meist in der β - und γ -Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation

15 der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier die gleichen Amine wie oben für die reduktive Aminierung des hydro-

formylierten hochreaktiven Polyisobutens eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der Schrift WO 94/24231 A1 beschrie-

ben.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (i) enthaltende Additive sind die Hydrierungs-

produkte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisa-

tionsgrad $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauer-

20 stoff, wie sie insbesondere in der Schrift WO 97/03946 A1 beschrieben sind.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (i) enthaltende Additive sind die aus Polyiso-

butenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und

53

Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in der Schrift DE 196 20 262 A1 beschrieben sind.

- Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen, (ii) enthaltende
- 5 Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades $P = 5$ bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in den Schriften WO 96/03367 A1 und WO 96/03479 A1 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutanen (z.B. α,β -Dinitropolyisobutan) und
- 10 gemischten Hydroxynitropolyisobutanen (z.B. α -Nitro- β -hydroxypolyisobutan) dar.

- Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (iii) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyiso-
- 15 buten mit $M_N = 300$ bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in der Schrift EP 476 485 A1 beschrieben sind.

- Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (iv) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymere von C_2 - C_{40} -Olefinen mit Maleinsäureanhydrid
- 20 mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20 000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der Schrift EP 307 815 A1 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der Schrift

54

WO 87/01126 A1 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Detergenzien, wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen, eingesetzt werden.

Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (v) enthaltende

- 5 Additive sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der Schrift EP 639 632 A1 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Detergenzien, wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen, eingesetzt werden.
- 10
- Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen (vi) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C₂-C₆₀-Alkanolen, C₆-C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂-C₃₀-alkylaminen, C₁-C₃₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁-C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in den Schriften EP 310 875 A1, EP 356 725 A1, EP 700 985 A1 und US 4,877,416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.
- 15
- 20

- Carbonsäureestergruppen (vii) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm²/s bei 100°C, wie sie insbesondere in der Schrift DE 38 38 918 A1 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können
- 5 aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole beziehungsweise -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tride. Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy-
- 10 und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (viii) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit
- 15 aliphatischen Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in der Schrift US 4,849,572 beschrieben.

- Durch Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Aldehyden und
- 20 Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (ix) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die polyisobutenylsubstituierten Phenole können aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten

50

mit $M_n = 300$ bis 5000 stammen. Derartige „Polyisobuten-Mannichbasen“ sind insbesondere in der Schrift EP 831 141 A1 beschrieben.

Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Additive wird hier auf die Offenbarungen der oben genannten Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug
5 genommen.

Dispergatoren als Komponente c) sind beispielsweise Imide, Amide, Ester und Ammonium- und Alkalimetallsalze von Polyisobutenbernsteinsäureanhydriden. Diese Verbindungen finden insbesondere Einsatz in Schmierölen, teilweise jedoch auch als Detergenzien in Kraftstoffzusammensetzungen.
10

Weitere Additive und Hilfsmittel, welche gegebenenfalls als Komponente d) der Packages vorhanden sein können, sind
15

organische Lösungsmittel, z.B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, Pentanol, Isopentanol, Neopentanol oder Hexanol, z.B. Glykole, wie 1,2-Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 2,3- oder 1,4-Butylenglykol, Di- oder Triethylenglykol oder Di- oder Tripropylenglykol, z.B. Ether,
20 wie Methyltertbutylether, 1,2-Ethylenglykolmono- oder -dimethylether, 1,2-Ethylenglykolmono- oder -diethylether, 3-Methoxypropanol, 3-Isopropoxypropanol, Tetrahydrofuran oder Dioxan, z.B. Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Diacetonalkohol, z.B. Ester, wie Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester oder Essigsäurebutylester, z.B. Lactame, wie N-Methylpyrrolidinon (NMP), z.B. aliphatische



oder aromatische Kohlenwasserstoffe sowie deren Gemische, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Petrolether, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Tetralin, Dekalin, Dimethylnaphthalin oder Testbenzin und z.B. Mineralöl, wie Benzin, Kerosin, Dieselöl oder Heizöl,

5

Korrosionsinhibitoren, beispielsweise auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten bei Buntmetallkorrosionsschutz,

- 10 Antioxidantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure,

Demulgatoren,

15

Antistatikmittel,

Metallocene wie Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl,

- 20 Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Rizinusöl,

Amine zur Erhöhung des pH-Wertes des Kraftstoffes,

58

weitere, von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verschiedene Markierstoffe sowie

Farbstoffe.

5

Die Konzentration der Komponente a), d.h. der mindestens einen Verbindung der allgemeinen Formel (I), in den erfindungsgemäßen Packages wird üblicherweise in einer solchen Höhe gewählt, dass nach Zugabe des Packages zum Mineralöl die gewünschte Konzentration an Markierungsstoff(en) darin enthalten ist. Übliche Konzentrationen der Markierstoffe im Mineralöl liegen etwa im Bereich von 0,01 bis zu einigen 10 Gew.-ppm.

Komponente b), d.h. das mindestens eine Trägeröl, ist in den Packages üblicherweise in einer Konzentration von 1 bis 50, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, und Komponente c), d.h. das mindestens eine Detergens und/oder der mindestens eine Dispergator, üblicherweise in einer Konzentration von 25 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 80 Gew.-%, enthalten, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten a) bis c) und gegebenenfalls d), wobei die Summe der Einzelkonzentrationen der Komponenten a) bis c) und gegebenenfalls d) sich zu 100 Gew.-% ergänzt.

20

Sofern als Komponente d) Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Demulgatoren, Antistatikmittel, Metallocene, Schmierfähigkeitsverbesserer und Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes, in den Packages enthalten sind, beläuft sich deren Konzentration in der Summe üblicherweise auf nicht mehr als 10 Gew.-%

5

%, bezogen auf die Gesamtmenge des Packages (d.h. die Gesamtmenge der Komponenten a) bis c) und d)), wobei die Konzentration der Korrosionsinhibitoren und Demulgatoren üblicherweise im Bereich von jeweils etwa 0,01 bis 0,5 Gew.-% der Gesamtmenge des Packages liegt.

5

Sofern als Komponente d) zusätzliche (d.h. nicht bereits mit den übrigen Komponenten eingebrachte) organische Lösungsmittel in den Packages enthalten sind, beläuft sich deren Konzentration in der Summe üblicherweise auf nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Packages. Diese Lösungsmittel stammen in der Regel

10 von Lösungen der Markierstoffe und/oder Farbstoffe, welche im Hinblick auf eine genauere Dosierbarkeit -anstelle der reinen Markierstoffe und/oder Farbstoffe- den Packages zugegeben werden.

Sofern als Komponente d) weitere, von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) verschiedene Markierstoffe in den Packages enthalten sind, bemisst sich deren Konzentration wiederum am Gehalt, welchen diese nach Zugabe der Packages im Mineralöl aufweisen sollen. Sinngemäß gilt das zu Komponente a) Gesagte.

Sofern als Komponente d) Farbstoffe in den erfindungsgemäßen Packages enthalten sind, liegt deren Konzentration üblicherweise etwa zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Packages.

20

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert ohne dass die Beispiele den Gegenstand der Erfindung einschränken.

Beispiele:

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in den Beispielen erfolgte

- 5 nach den oben erwähnten bekannten Verfahren, die dem Fachmann aus der Literatur geläufig sind.

Tridecylamin-Isomerengemisch: Verkaufsprodukt der BASF Aktiengesellschaft.

- 10 Beispiel 1: Herstellung von 1,4-Diamino-N-tridecyl-2,3-anthrachinondicarboximid (Isomerengemisch)

- 12,8 g (0,042 mol) 1,4-Diamino-2,3-anthrachinondicarboximid wurden in 64 g o-Dichlorbenzol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde auf 140°C erhitzt, kurz (ca. 15 10 min) gerührt und anschließend auf 60 °C abgekühlt. Bei 60 °C wurden 19,9 g (0,1 mol) Tridecylamin-Isomerengemisch zur Reaktionsmischung dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde nun auf 120°C erhitzt und ca. 7 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Mischung erneut auf 60 °C abgekühlt und mit 2,0 g (0,01 mol) Tridecylamin-Isomerengemisch versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 20 wieder auf 120°C erwärmt und ca. 3,5 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach erfolgte eine erneute Zugabe von 2,0 g (0,01 mol) Tridecylamin-Isomerengemisch. Nach weiteren 17,5 h bei 120°C wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert, wobei ein Feststoff zurückblieb, der gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet wurde. Aus dem Filtrat wurde durch Zugabe von ca. 200 ml

Methanol weiterer Feststoff ausgefällt, der abfiltriert, gewaschen und im Vakuumtrockschrank getrocknet wurde.

Die Reinigung der vereinigten Feststoffe erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden

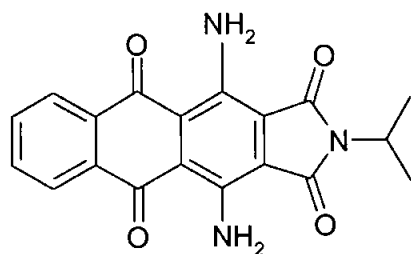
- 5 11,3 g blauer Feststoff erhalten.

Als spektroskopischen Daten (Absorptionsspektrum) des Produktes wurden bestimmt:

UV/Vis: λ_{max} (ϵ) = 676 nm (15400) in Toluol

- 10 Beispiel 2: Detektion eines Markierstoffes durch Nachweis der Fluoreszenz in THF

Der Markierstoff 1,4-Diamino-N-isopropyl-2,3-anthrachinondicarboximid



wurde in verschiedenen Konzentrationen in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und durch Messung der angeregten Fluoreszenz nachgewiesen. Zu diesem Zweck wurde die Lö-

- 15 sung des Markierstoffes mit Hilfe einer Laserdiode, welche eine Leistung von 3 mW und eine Anregungswellenlänge von 660 nm besitzt, angeregt. Die Fluoreszenz wurde senkrecht zum Anregungsstrahl durch ein kommerzielles Kantenfilter mit einer Kan-

tenwellenlänge von 695 nm (Langpaß) mittels Si-Photodiode integral detektiert. Es

wurden folgende Resultate erhalten:

Konzentration [ppb]	SKT
1000	2,110
500	1,150
200	0,412
100	0,194
50	0,100
20	0,050
10	0,021
0	0,001

Die gemessenen relativen Fluoreszenzintensitäten (Skalenteile, SKT) korrelieren linear

- 5 sehr gut mit den eingesetzten Konzentrationen. Das Quadrat des Korrelationskoeffizienten beträgt: 0,998.

Beispiel 3: Detektion eines Markierstoffes durch Nachweis der Fluoreszenz in Benzin

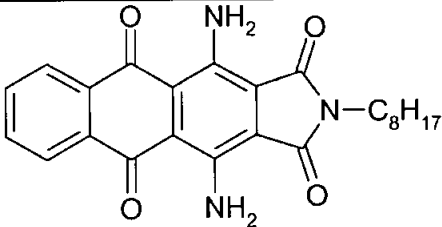
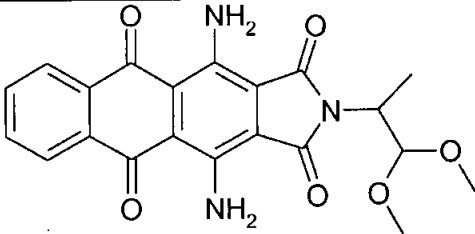
- 10 Der Markierstoff aus Beispiel 1 wurde in Benzin der Marke ARAL® Ultimate gelöst. Es wurden folgende Ergebnisse für die Fluoreszenzintensitäten erhalten:

Konzentration [ppb]	SKT
1000	1,510
500	0,657
200	0,271
100	0,141
50	0,098
20	0,036
10	0,015
0	0,000

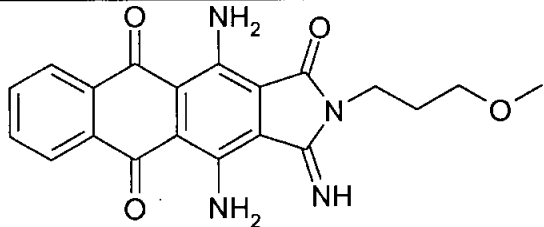
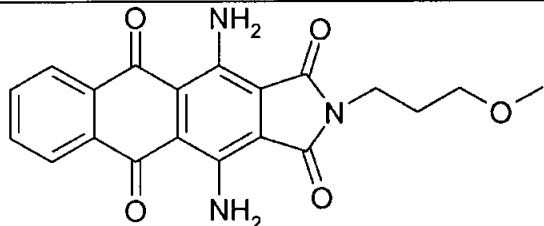
Auch in diesem Beispiel korreliert das Fluoreszenzsignal (relative Intensität: Skalenteile, SKT) linear gut mit der Konzentration. Das Quadrat des Korrelationskoeffizienten beträgt: 0.995.

Beispiel 4: Absorptionswellenlängen einiger Markierstoffe

Die Markierstoffe wurden in Methylenchlorid (MCL) gelöst und das langwelligste Absorptionsmaximum λ_{max} der einzelnen Stoffe bestimmt.

Markierstoff	λ_{max} (MCL) [nm]
 CAS: 35170-70-8	668
	675

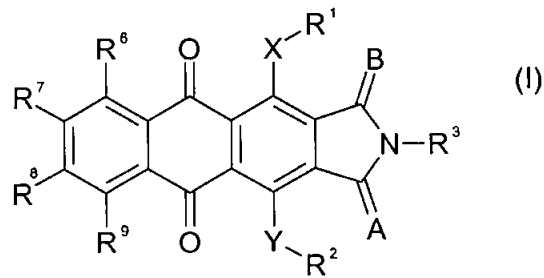
64

 CAS: 13418-49-0	659
 CAS: 3316-13-0	668

Anthrachinonderivate als Markierstoffe für Flüssigkeiten

Patentansprüche:

1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



5

als Markierstoffe für Flüssigkeiten, wobei die Symbole folgende Bedeutung haben

	X, Y	unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, O, NR ⁴ , Heterocyclen,
	A, B	unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, O, NR ⁵ ,
10	M	Alkalimetalle,
	R ¹ , R ²	unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, H, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkenyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkynyl, C ₃ -C ₁₅ -Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclen,
	R ³	C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkylcarbonyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkenyl, 15 C ₂ -C ₂₀ -Alkenylcarbonyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkynyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkynylcarbonyl, C ₃ -C ₁₅ -Cycloalkyl, C ₃ -C ₁₅ -Cycloalkylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl, Heterocyclen,
	R ⁴	H, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkenyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkynyl, C ₃ -C ₁₅ -Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclen,
20	R ⁵	H, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkenyl, C ₂ -C ₂₀ -Alkynyl,

66

- C₃-C₁₅-Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclen,
- R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, H,
- C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-
- Alkoxycarbonyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₂-C₂₀-Alkenylcarbonyl, C₂-
- 5 C₂₀-Alkynyl, C₂-C₂₀-Alkynylcarbonyl, C₃-C₁₅-Cycloalkyl,
- C₃-C₁₅-Cycloalkylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl, Aryloxy,
- Aryloxycarbonyl, Heterocyclen, NR¹R², Halogen, CN, NO₂,

wobei die Substituenten R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ oder R⁹ jeweils an beliebiger Po-

10 sition durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen sein können, wobei die An-

zahl dieser Heteroatome nicht mehr als 10, bevorzugt nicht mehr als 8, ganz beson-

ders bevorzugt nicht mehr als 5 und insbesondere nicht mehr als 3 beträgt, und/oder

jeweils an beliebiger Position, allerdings nicht mehr als fünfmal, bevorzugt nicht mehr

als viermal und besonders bevorzugt nicht mehr als dreimal, durch NR¹R², CONR¹R²,

15 COOM, COOR¹, SO₃M, SO₃R¹, CN, NO₂, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, Aryl, Aryloxy,

Heterocyclen, Heteroatome oder Halogen substituiert sein können, wobei diese eben-

falls maximal zweimal, bevorzugt maximal einmal mit den genannten Gruppen substitu-

iert sein können.

- 20 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei die Symbole folgende Bedeutung haben,
- X, Y unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, O, NR⁴,
- A, B unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, NH, O,
- R¹, R² gleich oder verschieden H, C₁-C₂₀-Alkyl, Aryl,
- R³ C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₅-Cycloalkyl, Aryl, Heterocyclen,

6A

R⁴, H, C₁-C₂₀-Alkyl, Aryl, Heterocyclen,
R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, H,
C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₃-C₁₅-Cycloalkyl,
Aryl, Aryloxy, NR¹R², Halogen, CN, NO₂.

5

3. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei die Symbole folgende Bedeutung haben,

X, Y beide gleich NR⁴,
A, B unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, NH, O,
R¹, R² H,
10 R³ C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₅-Cycloalkyl, Aryl,
R⁴, H,
R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ unabhängig voneinander, gleich oder verschieden, H,
C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, Aryl, Aryloxy, NR¹R², F, Cl, Br, CN,
NO₂.

15

4. Verwendung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Flüssigkeit ein Öl ist.

5. Verwendung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Flüssigkeit ein Mineralöl ist.

20

6. Verwendung gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Flüssigkeit ein Additiv-Konzentrat ist.

68

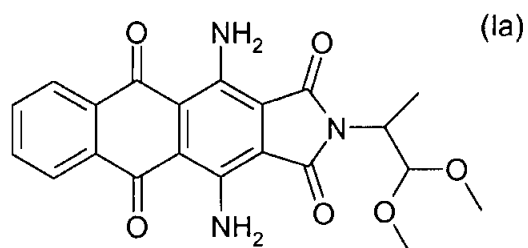
7. Flüssigkeit, enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Markierstoff.
8. Flüssigkeit gemäß Anspruch 7, wobei die Flüssigkeit ein Öl ist.
- 5
9. Flüssigkeit gemäß Anspruch 7, wobei die Flüssigkeit ein Mineralöl ist.
10. Flüssigkeit gemäß Anspruch 7, wobei die Flüssigkeit ein Additiv-Konzentrat ist.
- 10 11. Verfahren zur Detektion von Markierstoffen in Flüssigkeiten, welche mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 in einer Menge enthalten, die ausreichend ist, bei Bestrahlung mit Strahlung einer geeigneten Wellenlänge eine nachweisbare Fluoreszenz anzuregen, wobei
- 15
- a) die Flüssigkeit mit elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 500 bis 900 nm bestrahlt wird und
- b) die angeregte Fluoreszenzstrahlung mit einer Vorrichtung zum Nachweis von Strahlung im Bereich von 500 bis 1000 nm detektiert wird.
- 20

12. Verfahren zur Detektion von Markierstoffen in Flüssigkeiten, welche mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 in einer Menge enthalten, die ausreichend ist, bei Bestrahlung mit Strahlung einer geeigneten Wellenlänge eine nachweisbare Absorption zu zeigen, wobei
- 5
- a) die Flüssigkeit mit elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 500 bis 900 nm bestrahlt wird und
- b) die Absorption der Strahlung a) mit einer Vorrichtung zum Nachweis von Strahlung im Bereich von 500 bis 900 nm detektiert wird.
- 10
13. Verfahren gemäß den Ansprüchen 11 oder 12, wobei die Flüssigkeit ein Öl ist.
14. Verfahren gemäß den Ansprüchen 11 oder 12, wobei die Flüssigkeit ein Mineralöl ist.
- 15
15. Verfahren gemäß den Ansprüchen 11 oder 12, wobei die Flüssigkeit ein Additiv-Konzentrat ist.
16. Verfahren zur Identifizierung von Flüssigkeiten, welche mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 in einer Menge
- 20
- enthalten, die ausreichend ist, bei Bestrahlung mit Strahlung einer geeigneten Wellenlänge eine nachweisbare Fluoreszenz anzuregen, wobei

- a) die Flüssigkeit mit elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 500 bis 900 nm bestrahlt wird und
- b) die Absorption der elektromagnetischen Strahlung a) mit einer Vorrichtung zum Nachweis von Strahlung detektiert wird und
- 5 c) die angeregte Fluoreszenzstrahlung mit einer Vorrichtung zum Nachweis von Strahlung im Bereich von 500 bis 1000 nm detektiert wird und
- d) die Flüssigkeit mit Hilfe der Absorption b) und/oder Fluoreszenz c) identifiziert wird und
- e) die Konzentration der Verbindung der allgemeinen Formel (I) in der Flüssig-
- 10 keit mit Hilfe der Fluoreszenzstrahlung c) bestimmt wird.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei die Flüssigkeit ein Öl ist.
18. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei die Flüssigkeit ein Mineralöl ist.
- 15 19. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei die Flüssigkeit ein Additiv-Konzentrat ist.
20. Verbindungen der allgemeinen Formel (I), wobei die Verbindungen 1,4-Diamino-N-tridecyl-2,3-anthrachinondicarboximide sind und der Tridecyl-Substituent auch
- 20 ein Isomerengemisch verschiedener Tridecyle sein kann.
21. Verbindung der allgemeinen Formel (I), wobei die Verbindung 1,4-Diamino-N-(2,6-diisopropylphenyl)-2,3-anthrachinondicarboximid ist.

22. Verbindungen der allgemeinen Formel (I), wobei die Verbindungen 1,4-Diamino-N-(4-dodecylphenyl)-2,3-anthrachinondicarboximide sind und der Dodecyl-Substituent auch ein Isomerengemisch verschiedener Dodecyle sein kann.

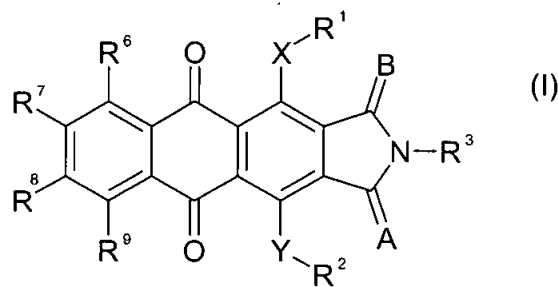
- 5 23. Verbindung der Formel (Ia)



Derivados de antraquinona como sustancias marcadoras para líquidos

Descripción:

5 La presente invención se refiere al uso de compuestos de la fórmula general (I)



como sustancias marcadoras para líquidos, teniendo los símbolos los siguientes significados:

	X, Y	representan radicales iguales o diferentes, y significan,
10		independientemente entre si, O, NR ⁴ , heterociclos,
	A, B	representan radicales iguales o diferentes, y significan,
		independientemente entre si, O, NR ⁵ ,
	M	representa metales alcalinos,
15	R ¹ , R ²	representan radicales iguales o diferentes, y significan,
		independientemente entre si, H, C ₁ -C ₂₀ -alquilo, C ₂ -C ₂₀ -alquenilo, C ₂ -C ₂₀ -alquinilo, C ₃ -C ₁₅ - cicloalquilo,
		arilo, heterociclos,
20	R ³	es C ₁ -C ₂₀ -alquilo, C ₁ -C ₂₀ -alquilcarbonilo, C ₂ -C ₂₀ -alquenilo,

- C₂-C₂₀-alquenilcarbonilo, C₂-C₂₀-alquinilo, C₂-C₂₀-alquinilcarbonilo, C₃-C₁₅-cicloalquilo, C₃-C₁₅-cicloalquilcarbonilo, arilo, arilcarbonilo, heterociclos,
- 5 R⁴ significa H, C₁-C₂₀-alquilo, C₂-C₂₀-alquenilo, C₂-C₂₀-alquinilo, C₃-C₁₅-cicloalquilo, arilo, heterociclos,
- R⁵ es H, C₁-C₂₀-alquilo, C₂-C₂₀-alquenilo, C₂-C₂₀-alquinilo, C₃-C₁₅-cicloalquilo, arilo, heterociclos,
- R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, H,
- 10 C₁-C₂₀-alquilo, C₁-C₂₀-alquilcarbonilo, C₁-C₂₀-alcoxi, C₁-C₂₀-alcoxycarbonilo, C₂-C₂₀-alquenilo, C₂-C₂₀-alquenilcarbonilo, C₂-C₂₀-alquinilo, C₂-C₂₀-alquinilcarbonilo, C₃-C₁₅-cicloalquilo, C₃-C₁₅-cicloalquilcarbonilo, arilo, arilcarbonilo, ariloxi, ariloxycarbonilo, heterociclos, NR¹R², halógeno, CN, NO₂,
- 15 cuyos sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ o R⁹ pueden estar interrumpidos en cualquier posición por uno o varios heteroátomos, cuyo número asciende a, como máximo, 10, preferentemente, como máximo, 8, muy preferentemente, como máximo, 5 y especialmente, como máximo, 3, y/o cuyos heteroátomos pueden estar sustituidos
- 20 en posición arbitraria, pero, como máximo, cinco veces, preferentemente, como máximo, cuatro veces y muy preferentemente, como máximo, tres veces, por NR¹R², CONR¹R², COOM, COOR¹, SO₃M, SO₃R¹, CN, NO₂, C₁-C₂₀-alquilo, C₁-C₂₀-alcoxi, arilo, ariloxi, heterociclos, heteroátomos o halógeno, que a su vez pueden estar sustituidos, como máximo, dos veces, preferentemente, como máximo, una vez por los grupos
- 25 mencionados.

La invención se refiere, además, a líquidos, que contienen un compuesto de la fórmula general (I) como sustancia marcadora. Adicionalmente, la invención se refiere a un procedimiento para detectar sustancias marcadoras en líquidos y para identificar líquidos, que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula general (I). Además,

5 la invención se refiere a nuevos compuestos de la fórmula general (I).

Otras formas de realización de la presente invención pueden desprenderse de las reivindicaciones, de la descripción y los ejemplos. Claro está, que las características arriba mencionadas y explicadas en lo sucesivo del objeto de la invención no solo son

10 aplicables en la respectiva combinación concretamente indicada, sino que también en otras combinaciones sin apartarse del alcance de la invención. Son preferidas o bien especialmente preferidas, especialmente, aquellas formas de realización de la presente invención, en las que todas las características del objeto según la invención tienen los significados preferidos o bien especialmente preferidos.

15

Determinados derivados de antraquinona y su uso como sustancias marcadoras para productos de aceite mineral son conocidos.

En la US 3,164,449 se describen derivados de antraquinona y su uso como sustancias

20 marcadoras para aceites minerales. Los derivados de antraquinona descritos en esta publicación no comprenden los compuestos de la fórmula general (I).

La EP 1 001 003 A1 describe un procedimiento para la marcación invisible de productos de aceite mineral con la ayuda de colorantes. Estos colorantes pueden ser,

DS

entre otros, también determinados derivados de antraquinona sustituidos en 1,4, los que, sin embargo, no comprenden los compuestos de la fórmula general (I).

Las publicaciones EP 1 323 811 A2, EP 1 422 284 A2, EP 1 426 434 A2, EP 1 479 749
5 A1 y EP 1 486 554 A1 divulgan métodos para la marcación de aceites minerales por
adición de determinados derivados de antraquinona. Se trata aquí, por ejemplo de
antraquinonas o bien dímeros de antraquinona tetrasustituidos en 1,4,5,8 con máximos
de absorción en la región de 710 a 850 nm, o antraquinonas tetra hasta octasustituidas
con máximos de absorción en la región de 690 a 1000 nm. También se describen
10 mezclas de diferentes derivados de antraquinona. Los derivados de antraquinona
divulgados en estas publicaciones no comprenden los compuestos de la fórmula
general (I).

La WO 2005/063942 A1 divulga concentrados de carburantes y lubricantes, que
15 contienen por lo menos un derivado de antraquinona como sustancia marcadora. No
se describen compuestos de la fórmula general (I) como sustancias marcadoras.

Determinados compuestos de la fórmula general (I), especialmente, especiales imidas
de ácido antraquinonadicarboxílico ("antraquinonadicarboximidas") y procedimientos
20 para su obtención son conocidos.

La DE 939 044 y DE 945 112 describen procedimientos para la obtención de 1,4-
diamino-2,3-antraquinonadicarboximidas sustituidas en el nitrógeno de la imida y su
uso para la coloración de fibras de polietilentereftalato. Un uso de estos compuestos
25 como sustancias marcadoras para líquidos no se divulga.

La DE 1 176 777 describe la obtención de determinadas antraquinonadicarboximidas partiendo de ácido 1-amino-4-nitroantraquinona-2-carboxílico. No se divulga el uso de estos compuestos como sustancias marcadoras para líquidos.

- 5 En la práctica se encuentra, que muchas de las sustancias marcadoras, frecuentemente, no son suficientemente estables a largo plazo, especialmente, en aceites minerales con los aditivos y concentrados de aditivo que típicamente están contenidos en estos aceites. Debido a la acción de dichos aditivos cambian, por ejemplo, las características espectrales (p.ej. la extinción) de las sustancias
- 10 marcadoras. Por lo que frecuentemente después de períodos de tiempo más largos resulta muy difícil una detección exacta de las sustancias marcadoras y una identificación fiable de los líquidos, especialmente, cuando se tiene una baja concentración de la sustancia marcadora.
- 15 Por lo que la presente invención tuvo por tarea proveer otros derivados de antraquinona y compuestos similares, que no solamente se destacan por ser bien solubles, sino que a la vez son bien estables y estables al almacenamiento durante largo plazo en los líquidos a ser marcados, especialmente, en aceites minerales o concentrados de aditivo.
- 20 Una detección de las sustancias marcadoras se realiza, frecuentemente, con la ayuda de métodos espectroscópicos comprobando una absorción o fluorescencia. Cuanto más alto el rendimiento cuántico de fluorescencia de las sustancias marcadoras, tanto más sensiblemente se puede efectuar una detección aún con bajas concentraciones
- 25 de la sustancia marcadora. Por lo que otra tarea de la invención era hallar una

sustancia marcadora que presenta un incrementado rendimiento cuántico frente a las sustancias marcadoras conocidas, especialmente, las antraquinonas usadas para la marcación de aceites minerales.

- 5 La detección de las sustancias marcadoras puede tener lugar a diferentes temperaturas. Por tanto, hay que hallar sustancias marcadoras, cuya detección pueda realizarse lo más independientemente posible de la temperatura o dada una conocida dependencia reproducible de la temperatura.
- 10 Se ha encontrado, que los compuestos de la fórmula general (I) arriba descritos, por ejemplo, antraquinonadicarboximidas y compuestos similares, presentan tanto una buena solubilidad, como también una muy buena estabilidad a largo plazo. Adicionalmente, especialmente, las antraquinonadicarboximidas que caen bajo los compuestos de la fórmula general (I) arriba descritos, se destacan por presentar un
- 15 alto rendimiento cuántico de fluorescencia comparado con los derivados de antraquinona usados en el estado de la técnica como sustancias marcadoras para aceites minerales. La dependencia térmica hallada en la fluorescencia de los compuestos de la fórmula general (I) es frecuentemente muy baja.
- 20 Las expresiones de las formas C_a-C_b se refieren en la presente invención a compuestos químicos o sustituyentes con un determinado número de átomos de carbono. El número de átomos de carbono puede seleccionarse de todo el margen de a hasta b, inclusive a y b, representando a por lo menos 1 átomo de carbono y b un número más alto que a. Una especificación ulterior de los compuestos químicos o los
- 25 sustituyentes se realiza mediante las expresiones de las formas C_a-C_b-V . V significa

aquí una clase de compuesto químico o una clase de sustituyente, por ejemplo, compuestos de alquilo o sustituyentes de alquilo.

Halógeno representa flúor, cloro, bromo o yodo, preferentemente, flúor, cloro o bromo,
5 muy preferentemente, flúor o cloro.

Metales alcalinos son: Li, Na o K. Los metales alcalinos (M) en el grupo químico -
SO₃M o -COOM pueden presentarse, especialmente, como iones de carga positiva
monovalente.

10

En detalle, los términos colectivos indicados para los diferentes sustituyentes R¹, R²,
R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, X, Y, A y B tienen los siguientes significados:

C₁-C₂₀-alquilo: radicales hidrocarburo lineales o ramificados con hasta 20 átomos de
15 carbono, por ejemplo, C₁-C₁₀-alquilo o C₁₁-C₂₀-alquilo, preferentemente, C₁-C₁₀-alquilo,
por ejemplo, C₁-C₃-alquilo, como p.ej. metilo, etilo, propilo, isopropilo, o C₄-C₆-alquilo,
n-butilo, sec-butilo, terc.-butilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 2-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo,
1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 2-metilpentilo, 3-metil-pentilo,
1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo,
20 3,3-dimetilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-tri-metilpropilo, 1-etil-1-
metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, o C₇-C₁₀-alquilo, como p.ej. heptilo, octilo, 2-etil-
hexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, nonilo o decilo, así como sus
isómeros.

JA

C₁-C₂₀-alquilcarbonilo: un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono (como los arriba mencionados), que están enlazados por medio de un grupo carbonilo (-CO-), preferentemente, C₁-C₁₀-alquilcarbonilo, como por ejemplo, formilo, acetilo, n-oder iso-propionilo, n-, iso-, sec- o terc.-butanoilo, n-iso-, sec- o terc.-

5 pentanoilo, n- o iso-nonanoilo, n-dodecanoilo.

C₁-C₂₀-alcoxi representa un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono (como los arriba mencionados), que está enlazado por medio de un átomo de oxígeno (-O-), por ejemplo, C₁-C₁₀-alcoxi o C₁₁-C₂₀-alcoxi, preferentemente, C₁-C₁₀-

10 alquiloxi, especialmente, preferentemente, C₁-C₃-alcoxi, como p.ej. metoxi, etoxi, propoxi.

C₁-C₂₀-alcoxycarbonilo: es un grupo alcoxi con 1 a 20 átomos de carbono (como los arriba mencionados), que está enlazado por medio de un grupo carbonilo (-CO-),

15 preferentemente,

C₁-C₁₀-alquiloxyarbonilo.

C₂-C₂₀-alquenilo: radicales hidrocarburo lineales o ramificados no saturados con 2 a 20 átomos de carbono y un doble enlace en una posición arbitraria, por ejemplo, C₂-C₁₀-

20 alquenilo o C₁₁-C₂₀-alquenilo, preferentemente, C₂-C₁₀-alquenilo, como p.ej. C₂-C₄-alquenilo, como p.ej. etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metiletlenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-pro-penilo, 2-metil-2-propenilo, o C₅-C₆-alquenilo, como p.ej. 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-
25 metil-2-bu-tenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-

39

butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenilo o 1-etil-2-metil-2-propenilo, así como C₇-C₁₀-alquenilo, como p.ej. los isómeros de heptenilo, octenilo, nonenilo o decenilo.

15

C₂-C₂₀-alquenilcarbonilo: radicales hidrocarburo lineales o ramificados no saturados con 2 a 20 átomos de carbono y un doble enlace en una posición arbitraria (como los arriba mencionados), que están enlazados por medio de un grupo carbonilo (-CO-), preferentemente, C₂-C₁₀-alquilcarbonilo, como por ejemplo, etenoilo, propenoilo,

20 butenoilo, pentenoilo, nonenoilo, así como sus isómeros.

C₂-C₂₀-alquinilo: grupos hidrocarburos lineales o ramificados con 2 a 20 átomos de carbono y un triple enlace en una posición arbitraria, por ejemplo, C₂-C₁₀-alquinilo o C₁₁-C₂₀-alquinilo, preferentemente, C₂-C₁₀-alquinilo, como p.ej. C₂-C₄-alquinilo, como

25 p.ej. etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo, 2-butinilo, 3-butinilo, 1-metil-2-propinilo,

- o C₅-C₇-alquinilo, como p.ej. 1-pentinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 4-pentinilo, 1-metil-2-butinilo, 1-metil-3-butinilo, 2-metil-3-butinilo, 3-metil-1-butinilo, 1,1-dimetil-2-propinilo, 1-etil-2-propinilo, 1-hexinilo, 2-hexinilo, 3-hexinilo, 4-hexinilo, 5-hexinilo, 1-metil-2-pentinilo, 1-metil-3-pentinilo, 1-metil-4-pentinilo, 2-metil-3-pentinilo, 2-metil-4-pentinilo, 3-metil-1-pentinilo, 3-metil-4-pentinilo, 4-metil-1-pentinilo, 4-metil-2-pentinilo, 1,1-dimetil-2-butinilo, 1,1-dimetil-3-butinilo, 1,2-dimetil-3-butinilo, 2,2-dimetil-3-butinilo, 3,3-dimetil-1-butinilo, 1-etil-2-butinilo, 1-etil-3-butinilo, 2-etil-3-butinilo ó 1-etil-1-metil-2-propinilo, así como C₇-C₁₀-alquinilo, como p.ej. los isómeros de heptinilo, octinilo, noninilo, decinilo.

10

- C₂-C₂₀-alquiniilcarbonilo: radicales hidrocarburo lineales o ramificados no saturados con 2 a 20 átomos de carbono y un triple enlace en una posición arbitraria (como los arriba mencionados), que están enlazados por medio de un grupo carbonilo (-CO-), preferentemente, C₂-C₁₀-alquiniilcarbonilo, como por ejemplo, propinoilo, butinoilo, pentinoilo, noninoilo, decinoilo, así como sus isómeros.

15

- C₃-C₁₅-cicloalquilo: grupos hidrocarburos saturados monocíclicos con 3 hasta 15 miembros anulares de carbono, preferentemente, C₃-C₈-cicloalquilo, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo, así como un sistema cíclico saturado o no saturado, como p.ej norbornilo o norbenilo.

20

- C₃-C₁₅-cicloalquilcarbonilo: grupos hidrocarburos saturados monocíclicos con 3 a 15 miembros anulares de carbono (como los arriba mencionados), que están enlazados por medio de un grupo carbonilo (-CO-), preferentemente, C₃-C₈-cicloalquilcarbonilo.

25

arilo: un sistema de anillo de uno a tres núcleos, que contiene 6 a 14 miembros del anillo de carbono, p.ej. fenilo, naftilo o antracenilo, preferentemente, un sistema de anillo de uno a dos núcleos, muy preferentemente, un sistema de anillo de un núcleo.

- 5 arilcarbonilo: preferentemente, un sistema de anillo de uno a tres núcleos (como los arriba mencionados), que está enlazado por medio de un grupo carbonilo (-CO-), como p.ej. benzoilo, preferentemente, un sistema de anillo de uno a dos núcleos, muy preferentemente, un sistema de anillo de un núcleo.
- 10 ariloxi: es un sistema de anillo de uno a tres núcleos (como los arriba mencionados), que está enlazado por medio de un átomo de oxígeno (-O-), preferentemente, un sistema de anillo de uno a dos núcleos, muy preferentemente, un sistema de anillo de un núcleo.
- 15 ariloxicarbonilo: es un grupo ariloxi de uno a tres núcleos (como los arriba mencionados), que está enlazado por medio de un grupo carbonilo (-CO-), preferentemente, un ariloxicarbonilo de uno a dos núcleos, muy preferentemente, un ariloxicarbonilo de un núcleo.
- 20 heterociclo: átomos de oxígeno, de nitrógeno y/o de azufre de cinco a doce miembros, preferentemente, cinco a nueve miembros, muy preferentemente, cinco a seis miembros, sistemas de anillo con, opcionalmente, diversos anillos, tales como furilo, tiofenilo, pirrilo, piridilo, indolilo, benzoxazolilo, dioxolilo, dioxilo, benzimidazolilo, benzotiazolilo, dimetilpiridilo, metilquinolilo, dimetilpirrilo, metoxifurilo, dimetoxipiridilo,
- 25 difluoropiridilo, metiltiofenilo, isopropiltiofenilo o terc.-butiltiofenilo. Los heterociclos

42

- pueden estar enlazados en forma química arbitraria con los compuestos de la fórmula general (I), por ejemplo, mediante un enlace con un átomo de carbono del heterociclo o un enlace con uno de los heteroátomos. Además, especialmente, sistemas anulares saturados de cinco o seis miembros, que contienen nitrógeno, que están enlazados
- 5 por medio de un átomo anular de nitrógeno y que pueden contener adicionalmente uno o dos átomos de nitrógeno o un átomo de oxígeno o de azufre adicional.

COOR¹: representa ácidos carboxílicos (R¹ = H) o ésteres carboxílicos (con por ejemplo, R¹= C₁-C₂₀-alquilo o arilo).

- 10 COOM: representa sales de ácidos carboxílicos (por ejemplo, sales monovalentes de metal alcalino).

SO₃R¹: representa ácidos sulfónicos (R¹ = H) o ésteres sulfónicos (con por ejemplo, R¹= C₁-C₂₀-alquilo o arilo).

- 15 SO₃M: representa sales de ácido sulfónico (por ejemplo, sales de metal alcalino monovalentes).

CONR¹R²: representa carboxamidas opcionalmente sustituidas. En este caso R¹ y R² son iguales o diferentes y significan C₁-C₂₀-alquilo o arilo.

20

Heteroátomos son fósforo, oxígeno, nitrógeno o azufre, preferentemente, oxígeno o azufre.

Preferentemente, los símbolos en la fórmula (I) tienen los siguientes significados:

	X, Y	representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, O, NR ⁴ ,
	A, B	representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, NH, O,
5	R ¹ , R ²	son iguales o diferentes, H, C ₁ -C ₂₀ -alquilo, arilo,
	R ³	C ₁ -C ₂₀ -alquilo, C ₃ -C ₁₅ -cicloalquilo, arilo, heterociclos,
	R ⁴ ,	H, C ₁ -C ₂₀ -alquilo, arilo, heterociclos,
	R ⁶ , R ⁷ , R ⁸ , R ⁹	representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, H,
10		C ₁ -C ₂₀ -alquilo, C ₁ -C ₂₀ -alcoxi, C ₃ -C ₁₅ -cicloalquilo, arilo, ariloxi, NR ¹ R ² , halógeno, CN, NO ₂ .

Muy preferentemente, los símbolos en la fórmula (I) tienen los siguientes significados

	X, Y	ambos son NR ⁴ iguales,
15	A, B	representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, NH, O,
	R ¹ , R ²	son H,
	R ³	son C ₁ -C ₂₀ -alquilo, C ₃ -C ₁₅ -cicloalquilo, arilo,
	R ⁴ ,	es H,
20	R ⁶ , R ⁷ , R ⁸ , R ⁹	representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, H, C ₁ -C ₂₀ -alquilo, C ₁ -C ₂₀ -alcoxi, arilo, ariloxi, NR ¹ R ² , F, Cl, Br, CN, NO ₂ .

81

Igualmente, los símbolos en la fórmula (I) tienen, preferentemente, los siguientes significados:

- | | | |
|----|---|--|
| | X, Y | ambos son NR ⁴ , |
| | A, B | son O, |
| 5 | R ¹ , R ² | son H, |
| | R ³ | son C ₁ -C ₂₀ -alquilo, C ₃ -C ₁₅ -cicloalquilo, arilo, |
| | R ⁴ , | H, |
| | R ⁶ , R ⁷ , R ⁸ , R ⁹ | representan radicales iguales o diferentes, y significan, |
| | | independientemente entre si, H, |
| 10 | | C ₁ -C ₂₀ -alquilo, C ₁ -C ₂₀ -alcoxi, arilo, ariloxi, NR ¹ R ² , F, Cl, Br, CN, |
| | | NO ₂ . |

- Es preferido o bien especialmente preferido usar los compuestos de la fórmula general (I), en los que todos los símbolos tienen los significados preferidos o bien muy preferidos.

Como sustancias marcadoras se pueden usar dentro del marco del procedimiento según la invención tanto los compuestos de la fórmula general (I) individuales o las mezclas de compuestos de la fórmula general (I).

- Los compuestos de la fórmula general (I) se pueden preparar mediante los métodos conocidos al perito, tal y como se describen, por ejemplo, en M. C. Marschalk, Bull. Soc. Chim. 1937, 184 – 193, DE 1 769 470, DE 1 176 777, DE 939 044 y DE 945 112.

- Los compuestos de la fórmula general (I) son en parte conocidos y en parte nuevos.

Por lo que son objeto de la invención, entre otros, también los compuestos de la fórmula general (I), en los que los símbolos en la fórmula (I) tienen los siguientes significados:

- | | | |
|---|---|---|
| | X, Y | es NH, |
| 5 | A, B | es O, |
| | R ¹ , R ² | es H, |
| | R ³ | es C ₁₃ -C ₂₀ -alquilo, |
| | R ⁶ , R ⁷ , R ⁸ , R ⁹ | es H. |

- 10 Otro objeto especialmente preferido de la invención son los compuestos, en los que R³=C₁₃-alquilo: 1,4-diamino-N-tridecil-2,3-antraquinonadicarboximida. El sustituyente tridecilo en este compuesto puede ser, naturalmente, también una mezcla de isómeros de diferentes tridecilos.
- 15 Otro objeto preferido se la invención son los compuestos de 1,4-diamino-N-(2,6-diisopropilfenil)-2,3-antraquinonadicarboximida o de 1,4-diamino-N-(4-dodecilfenil)-2,3-antraquinonadicarboximida, así como mezclas de estos compuestos. El sustituyente dodecilo en el compuesto de 1,4-diamino-N-(4-dodecilfenil)-2,3-antraquinonadicarboximida puede ser, naturalmente, también una mezcla de isómeros
- 20 de diferentes dodecilos.

- Líquidos apropiados que pueden ser marcados con los compuestos de la fórmula general (I) valiéndose del procedimiento de la invención, son, especialmente, agua o
- 25 líquidos orgánicos, por ejemplo, alcoholes, como p.ej. metanol, etanol, propanol,

- isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol, pentanol, isopentanol, neopentanol o hexanol, glicoles, como p.ej. 1,2-etilenglicol, 1,2- ó 1,3-propilenglicol, 1,2-, 2,3- ó 1,4-butilenglicol, di- o trietilenglicol o di- o tripropilenglicol, éteres, como p.ej. éter metil-terc.-butílico, éter 1,2-etilenglicolmonometílico o -dimetílico, éter 1,2-
- 5 etilenglicolmonoetilico o -dietílico, 3-metoxipropanol, 3-isopropoxipropanol, tetrahidrofurano o dioxano, cetonas, como p.ej. acetona, metiletilcetona o alcohol de diacetona, ésteres, como p.ej. acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo o acetato de butilo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, petroléter, tolueno, xileno, etilbenceno, tetralina, decalina,
- 10 dimetilnaftalina, gasolina de ensayo, líquidos de freno o aceites, tales como aceites minerales, que según la invención comprenden keroseno, aceite diesel y aceite combustible, aceites naturales, tales como aceite de oliva, aceite de soya o aceite de girasol o aceites sintéticos para motores, hidráulicos o aceite lubricante para engranajes, p.ej. aceites para motores de vehículos o para motores de máquinas de
- 15 coser.

Muy ventajosamente, se usan los compuestos de la fórmula general (I) de acuerdo al procedimiento de la invención para la marcación de aceites, especialmente, de aceites minerales.

20

Además, son objeto de la invención los líquidos, preferentemente, los aceites, especialmente, aceites minerales, que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula general (I) como sustancia marcadora.

Los compuestos de la fórmula general (I) usados como sustancias marcadoras se agregan a los líquidos cantidades suficientes para asegurar una detección fiable.

Generalmente, el contenido total (con respecto al peso) en sustancias marcadoras en el líquido marcado oscila de aprox. 0,1 a 5000 ppb, preferentemente, de 1 a 2000 ppb

5 y muy preferentemente, de 1 a 1000 ppb.

Para la marcación de los líquidos se agregan los compuestos, generalmente, en forma de soluciones (soluciones madre). Especialmente, en caso de aceites minerales son apropiados como disolventes para la preparación de las soluciones madre,

10 preferentemente, hidrocarburos aromáticos, como p.ej. tolueno, xileno o mezclas de aromáticos de punto de ebullición más alto.

Para evitar que tales soluciones madre según la invención sean demasiado viscosas (y con ello menos bien dosificables y manejables), se elige, generalmente, una

15 concentración total de las sustancias marcadoras de 0,5 a 50 % en peso, preferentemente, 0,5 a 40 % en peso, muy preferentemente, 0,5 a 30 % en peso con respecto al peso total de estas soluciones madre.

Los compuestos de la fórmula general (I) se pueden usar también en mezcla con otras

20 sustancias marcadoras/colorantes. La cantidad total de las sustancias marcadoras en los líquidos oscila, entonces, generalmente, dentro del margen antes descrito.

También es objeto de la invención un procedimiento para la marcación de líquidos,

preferentemente, de aceites, especialmente, de aceites minerales, en que se agrega al

25 líquido un compuesto de la fórmula general (I).

También es objeto de la invención un procedimiento para detectar sustancias marcadoras en líquidos, que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula general (I).

- 5 La detección de los compuestos de la fórmula general (I) en los líquidos se realiza mediante los métodos usuales conocidos al perito. Ya que los compuestos de la fórmula general (I) presentan, generalmente, una alta capacidad de absorción y/o altos rendimientos cuánticos de fluorescencia, en el caso dado es oportuna, por ejemplo, una detección espectroscópica. En este contexto sea remitido expresamente a la
- 10 divulgación de las publicaciones WO 94/02570 (p. 14, l. 10-46 y figura 1), WO 99/55805 (p.22, l. 7 – p. 34, l. 46) y WO 99/56125 (p.22, l. 22 – p. 46, l. 15).

- Los compuestos de la fórmula general (I) presentan, por regla general, un máximo de absorción en la región de 500 a 900 nm y/o una región de fluorescencia de 500 a
- 15 1000 nm y pueden ser detectados con los instrumentos adecuados.

La detección puede efectuarse de manera en si conocida, por ejemplo, midiendo el espectro de absorción de los líquidos a examinar.

- 20 Pero también se puede excitar, ventajosamente, la fluorescencia de los compuestos de la fórmula general (I) contenidos en los líquidos, ventajosamente, con un láser semiconductor o un diodo semiconductor. Es especialmente favorable usar aquí un láser semiconductor o un diodo semiconductor con una longitud de onda en la región espectral de $\lambda_{\max} - 100 \text{ nm}$ a $\lambda_{\max} + 20 \text{ nm}$. $\lambda_{\max}$ significa aquí una longitud de onda del

máximo de absorción de onda más larga de la sustancia marcadora. La longitud de onda de la máxima emisión se encuentra aquí en la región de 500 a 900 nm.

La luz fluorescente así generada se detecta, ventajosamente, con un detector

- 5 semiconductor, especialmente, con un fotodiodo de silicio o un fotodiodo de germanio.

Muy ventajosamente, se alcanza la detección cuando delante del detector se encuentra todavía un filtro de interferencia y/o un filtro de cantos (con un canto de transmisión de onda corta en la región de λ_{max} a $\lambda_{\text{max}} + 80$ nm) y/o un polarizador.

10

Mediante los compuestos arriba mencionados se alcanza muy fácilmente detectar líquidos marcados, aún cuando los compuestos de la fórmula general (I) sólo están presentes en una concentración de aproximadamente 1 ppm (detección por absorción) o aproximadamente de 100 ppb (detección por fluorescencia).

15

Un procedimiento preferido para detectar sustancias marcadoras en líquidos, que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula general (I) en una cantidad suficiente para excitar en la irradiación con rayos de una longitud de onda adecuada una fluorescencia detectable, se lleva a cabo mediante:

- 20
- a) irradiación del líquido con una radiación electromagnética de una longitud de onda de 500 a 900 nm y
 - b) detección de la radiación fluorescente con un dispositivo para la detección de radiación en la región de 500 a 1000 nm.

Otro procedimiento preferido para detectar sustancias marcadoras en líquidos, que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula general (I) en una cantidad suficiente para excitar en la irradiación con rayos de una longitud de onda adecuada una absorción detectable, se lleva a cabo mediante:

- 5 a) irradiación del líquido con una radiación electromagnética de una longitud de onda de 500 a 900 nm y
b) detección de la absorción de la radiación a) con un dispositivo para la detección de radiación en la región de 500 a 900 nm.
- 10 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la identificación de líquidos, preferentemente, aceites, especialmente, aceites minerales, que contienen un compuesto de la fórmula general (I) en una cantidad suficiente para excitar en la irradiación con rayos de una longitud de onda adecuada una fluorescencia detectable, en cuyo procedimiento
- 15 a) se irradia el líquido con radiación electromagnética de una longitud de onda de 500 a 900 nm y
b) se detecta la absorción de la radiación electromagnética a) con un dispositivo para detectar radiación y
c) se detecta la radiación fluorescente con un dispositivo para detectar
20 radiación en la región de 500 a 900 nm y
d) se identifica el líquido con la ayuda de la absorción b) y/o fluorescencia c) y
e) se determina la concentración del compuesto de la fórmula general (I) en el líquido con la ayuda de la radiación fluorescente c).

- En una forma de realización preferida del procedimiento de identificación según la invención se combinan los datos medidos en las etapas b) y e) del procedimiento para realizar la identificación. La identificación puede contener como otra etapa la comparación con datos espectroscópicos conocidos. Los datos espectroscópicos conocidos pueden ser, por ejemplo, datos de espectros almacenados electrónicamente, por ejemplo, en bancos de datos.

- Si se usan mezclas de compuestos de la fórmula general (I) como sustancia marcadora, entonces se distinguen las posiciones de las longitudes de onda de los máximos de absorción $\lambda_{\max}$ en una magnitud espectroscópica mensurable. Preferentemente, se distinguen las posiciones de los máximos de absorción en cada caso en una magnitud de por lo menos 40 nm. $\lambda_{\max}$ significa aquí la longitud de onda del máximo de absorción de onda más larga de la sustancia marcadora.

- Generalmente, las bandas de absorción de los compuestos de la fórmula general (I) pueden o bien solaparse o estar presentes en forma separada entre si. Mediante detección encauzada y la comprobación combinada de una pluralidad de características espectroscópicas, por ejemplo, en la absorción o fluorescencia se pueden construir en el uso según la invención de mezclas de los compuestos de la fórmula general (I) unos llamados "sistemas de huellas digitales " (fingerprints).

- Preferentemente, se pueden utilizar también diferentes relaciones cuantitativas en una mezcla de los compuestos de la fórmula general (I) para obtener diferentes sustancias marcadoras. Preferentemente, se pueden obtener con dos compuestos V^1 y V^2 de la fórmula general (I), que están presentes en diferentes relaciones cuantitativas, n

- sustancias marcadoras para el uso inventivo (n representa un número entero más alto que 1). Por ejemplo, en el caso de $n=2$, se pueden obtener con las relaciones cuantitativas $V^1 : V^2 = 1:2$ y $V^1:V^2 = 2:1$, dos sustancias marcadoras. Las correspondientes relaciones cuantitativas pueden ser determinadas por el perito
- 5 mediante simples ensayos de rutina para la correspondiente aplicación.

- En una forma de realización preferida del procedimiento inventivo se usan junto con los compuestos de la fórmula general (I) otras (por lo menos una) sustancias marcadoras (MA) diferentes a los compuestos de la fórmula general (I), como
- 10 sustancia marcadora. Preferentemente, se usan en tal mezcla aquellas sustancias marcadoras (MA), cuyo máximo de absorción $\lambda_{\max}$ se haya a una longitud de onda, que se diferencia en por lo menos 40 nm de la longitud de onda de la posición del máximo de absorción de los compuestos de la fórmula general (I) presentes en la mezcla. Preferentemente, se usan en tal mezcla sustancias marcadoras (MA), cuyo
- 15 $\lambda_{\max}$ se encuentra a una longitud de onda, que es más grande (longitud de onda más larga) que la de los compuestos de la fórmula general (I). Pero también se pueden usar en tal mezcla sustancias marcadoras (MA), cuyo $\lambda_{\max}$ se encuentra a una longitud de onda, que es más pequeña (longitud de onda más corta) que la de los compuestos de la fórmula general (I).

20

- Generalmente, las bandas de absorción de las sustancias marcadoras (MA) y de los compuestos de la fórmula general (I) pueden solaparse o están presentes en forma separada entre sí. Mediante detección encauzada y la comprobación combinada de una pluralidad de características espectroscópicas, por ejemplo, en la absorción o
- 25 fluorescencia, se pueden construir en el uso según la invención de mezclas de las

sustancias marcadoras (MA) y de los compuestos de la fórmula general (I) unos llamados "sistemas de huellas digitales " (fingerprints).

Preferentemente, se pueden utilizar también diferentes relaciones cuantitativas en una
5 mezcla de las sustancias marcadoras (MA) y de los compuestos de la fórmula general (I) para obtener diferentes sustancias marcadoras. Preferentemente, se pueden obtener con dos compuestos MA¹ de las sustancias marcadoras (MA) y V² de la fórmula general (I), que están presentes en n relaciones cuantitativas diferentes, n sustancias marcadoras para el uso inventivo (n es un número más alto que 1). Por
10 ejemplo, en el caso de n=2 se pueden obtener dos sustancias marcadoras con las relaciones cuantitativas de MA¹ : V² = 1:2 y MA¹:V² = 2:1.

La relación cuantitativa de sustancias marcadoras (MA) a compuestos de la fórmula general (I) viene determinada, generalmente, por la respectiva aplicación y la
15 sensibilidad a ser detectada de la sustancia marcadora (MA). Las correspondientes relaciones cuantitativas pueden ser determinadas por el perito para el correspondiente caso mediante simples ensayos de rutina.

Posibles sustancias marcadoras (MA) son antraquinonas diferentes de aquellas de los
20 compuestos de la fórmula general (I), ftalocianinas (exentas de metal o conteniendo metal), naftalocianinas. Son preferidas las antraquinonas diferentes de aquellas de los compuestos de la fórmula general (I) o las ftalocianinas, sobre todo, las ftalocianinas.

Los compuestos de la fórmula general (I) pueden ser usados también como
25 componente en concentrados de aditivo (en lo sucesivo también denominados según

- la tecnología relevante "packages"), que además de un aceite portador y una mezcla de diferentes aditivos para carburantes contienen, por regla general, también colorantes, así como para la marcación invisible fiscal o específica del fabricante, adicionalmente, sustancias marcadoras. Estos packages permiten, que diferentes
- 5 proveedores de aceite mineral se puedan abastecer de un "pool" de aceite mineral no aditivado para luego proporcionar al aceite mineral por medio de sus packages individuales, por ejemplo, en el relleno en el correspondiente recipiente de transporte, la aditivación, el color y la marcación específicas de la empresa.
- 10 Tales packages contienen, entonces, como componentes, especialmente:
- a) por lo menos un compuesto de la fórmula general (I),
 - b) por lo menos un aceite portador,
 - c) por lo menos un aditivo seleccionado del grupo que abarca:
 - i. detergentes,
 - 15 ii. dispersantes y
 - iii. aditivos que inhiben el desgaste del asiento de válvula,
 - d) así como, opcionalmente, otros aditivos y auxiliares.

- Como aceites portadores se usan, generalmente, líquidos viscosos de alto punto de
- 20 ebullición, especialmente, líquidos termoestables. Recubren las superficies metálicas calientes, por ejemplo, la válvula de admisión, con una película líquida delgada o retardan de este modo la formación y el depósito de productos de descomposición en las superficies metálicas

45

- Como componente b) de los aceites portadores apropiados para los concentrados de aditivo para carburantes y lubricantes son apropiados, por ejemplo, aceites portadores minerales (aceites básicos), especialmente aquellos de la clase de viscosidad "Solvent Neutral (SN) 500 a 2000", aceites portadores sintéticos basados en polimerizados de
- 5 olefinas con $M_N = 400$ a 1800, sobre todo, basados en polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado), de polialfaolefinas o poliinternaolefinas, así como aceites portadores sintéticos basados en alcoholes o fenoles alcoxilados de cadena larga. Aductos de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno a alcoholes
- 10 polibutílicos o alcoholes de poliisobuteno, que son apropiados para ser usados como aceites portadores, se describen, por ejemplo, en la EP 277 345 A1, otros polialcoxilatos de alcohol de polialquileno apropiados para ser usados según la invención se describen en la WO 00/50543 A1. Otros aceites portadores apropiados también son las poliéteraminas de alcohol de polialquileno, tal y como se describen en la WO 00/61708.
- 15
- Naturalmente, se pueden usar también mezclas de diferentes aceites portadores, siempre que estén compatibles entre si y con los demás componentes de los packages.
- 20 Carburantes y sistemas de aspiración de motores de combustión, pero también sistemas de inyección para la dosificación de combustible son crecientemente cargados con impurificaciones, que pueden ser producidos por partículas de polvo del aire y restos de hidrocarburos no quemados de la cámara de combustión.

Para reducir o evitar estas impurificaciones se suele adicionar al combustible unos aditivos ("detergentes") para mantener limpias las válvulas y los carburadores o bien sistemas de inyección. Tales detergentes se usan, generalmente, en combinación con uno o varios aceites portadores. Los aceites portadores ejercen una función de "lavado adicional" y, frecuentemente, apoyan y fomentan los detergentes en su efecto purificante y de limpieza y pueden contribuir de este modo a reducir la cantidad necesaria de detergentes.

Cabe mencionar en este contexto, que muchas de las sustancias que suelen ser usadas como aceites portadores desarrollan un efecto adicional como detergentes y/o dispersadores, por lo que en tal caso se puede reducir la proporción en estos últimos. Tales aceites portadores con efecto de detergente/dispersador se ilustran, por ejemplo, en la última memoria WO mencionada.

Frecuentemente, también es difícil delimitar el efecto de detergentes, dispersadores y aditivos inhibidores del desgaste del asiento de válvula claramente entre sí, por lo que estos compuestos figuran sumariamente bajo el componente c). Detergentes usuales, que se usan en los packages se indican, por ejemplo en las memorias WO 00/50543 A1 y WO 00/61708 A1 y comprenden:

poliisobutenaminas, que se obtienen según la EP-A 244 616 por hidroformilación de poliisobuteno altamente reactivo y aminación reductiva subsiguiente con amoníaco, monoaminas o poliaminas, como p.ej: dimetilenaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramin o tetraetilenpentamina,

poli(iso)butenaminas, que se obtienen por clorado de polibutenos o poliisobutenos con dobles enlaces predominantemente en la posición b y g y aminación subsiguiente con amoníaco, monoaminas o las poliaminas arriba mencionadas,,

- 5 poli(iso)butenaminas, que se obtienen por oxidación de dobles enlaces en poli(iso)-butenos con aire o ozono en compuestos de carbonilo o carboxilo y aminación subsiguiente bajo condiciones reductivas (hidrogenantes),

- poliisobutenaminas, que se obtienen según la DE-A 196 20 262 a partir de epóxidos
10 de poliisobuteno por transformación con aminas y deshidratación y reducción subsiguientes de los aminoalcoholes,

- poliisobutenaminas que opcionalmente contienen grupos hidroxilo, que se obtienen según la WO-A 97/03946 por transformación de poliisobutenos con grados de
15 polimerización medianos $P = 5$ a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno e hidrogenación subsiguiente de estos productos de reacción,

- poliisobutenaminas conteniendo grupos hidroxilo, que se obtienen según la EP-A 476 485 por transformación de epóxidos de poliisobuteno con amoníaco, monoaminas o
20 las poliaminas arriba mencionadas,

- poliéteraminas, que se obtienen por reacción de alcanoles con 2 a 30 átomos de carbono, alcanodioles con 6 a 30 átomos de carbono, mono o dialquilaminas con 2 a 30 átomos de carbono, alquilociclohexanoles con 1 a 30 átomos de carbono o
25 alquilfenoles con 1 a 30 átomos de carbono con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/u

óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupos hidroxilo o bien grupo amino y aminación reductiva subsiguiente con amoníaco, monoaminas o las poliaminas arriba mencionadas, así como

- 5 "bases Mannich de poliisobuteno", que se obtienen según la EP-A 831 141 por transformación de fenoles sustituidos por poliisobuteno con aldehídos y monoaminas o las poliaminas arriba mencionadas.

Otros detergentes y/o aditivos inhibidores del desgaste del asiento de válvula a usar
10 según la invención se indican, por ejemplo en la memoria WO 00/47698 A1 y abarcan compuestos, que contienen por lo menos un radical hidrocarburo hidrófobo con peso molecular numérico medio (M_N) de 85 a 20 000 y por lo menos otro grupo polar, y que se seleccionan entre:

- 15 (i) grupos mono o poliamino con hasta 6 átomos de nitrógeno, en los que por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas,
- (ii) grupos nitro, en caso dado, en combinación con grupos hidroxilo,
- 20 (iii) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono o poliamino, en los que por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas,
- (iv) grupos carboxilo o sus sales alcalinas o alcalinotérreas,
- 25 (v) grupos de ácido sulfónico o sus sales alcalinas o alcalinotérreas,

(vi) grupos polioxi-C₂- a C₄-alquileo, que están terminados por grupos hidroxilo, grupos mono o poliamino, donde por lo menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas, o por grupos carbamato,

5

(vii) grupos de éster de ácido carboxílico,

(viii) grupos derivados de anhídrido de ácido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido y

10

(ix) grupos generados por reacciones Mannich de grupos hidroxilo fenólicos con aldehídos y mono o poliaminas.

Aditivos, que contienen grupos mono o poliamino (i) son, preferentemente,

15 polialquenomono- o polialquenopoliaminas con base en polipropeno o polibuteno o poliisobuteno altamente reactivos (es decir, con dobles enlaces predominantemente en la posición terminal – generalmente, en la posición β y γ) o convencionales (es decir, con dobles enlaces predominantemente en la posición media) con $M_N = 300$ a 5000.

Tales aditivos basados en poliisobuteno altamente reactivo, que se pueden preparar a

20 partir de poliisobuteno, que puede contener hasta 20% en peso de unidades de n-buteno, por hidroformilación y aminación reductiva con amoníaco, monoaminas o poliaminas, como p.ej: dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina, se describen especialmente, en la memoria EP 244 616 A2. Si en la preparación de los aditivos se parte de polibuteno o

25 poliisobuteno con predominantemente dobles enlaces en la posición media

- (generalmente, en la posición β y γ), es apropiada la obtención por clorado y aminación subsiguiente o por oxidación del doble enlace con aire o ozono en compuestos de carbonilo o carboxilo y la aminación subsiguiente bajo condiciones reductivas (hidrogenantes). Para la aminación se pueden usar las mismas aminas que
- 5 las usadas para la aminación reductiva del poliisobuteno hidroformilado, altamente reactivo. Aditivos correspondientes basados en polipropeno se describen, especialmente, en la memoria WO 94/24231 A1.

- Otros aditivos preferidos que contienen grupos monoamino (i) son los productos de
- 10 hidrogenación de los productos de reacción a partir poliisobutenos con grado de polimerización mediano $P = 5$ a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, tal y como se describen, especialmente, en la memoria WO 97/03946 A1.

- 15 Otros aditivos preferidos que contienen grupos monoamino (i) son los compuestos obtenidos a partir de epóxidos de poliisobuteno por transformación con aminas y deshidratación y reducción subsiguientes de los aminoalcoholes, tal y como se describen, especialmente, en la memoria DE 196 20 262 A1.

- 20 Aditivos que contienen grupos nitro, en caso dado, en combinación con grupos hidroxilo, (ii) son, preferentemente, los productos de reacción de poliisobutenos del grado de polimerización mediano $P = 5$ a 100 o 10 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, tal y como se describen, especialmente, en las memorias WO 96/03367 A1 y WO 96/03479 A1. Estos productos de reacción son,

generalmente, mezclas de nitropoliisobutanos puros (p.ej. α,β -dinitropoliisobutano) y hidroxinitropoliisobutanos mixtos (p.ej. α -nitro- β -hidroxipoliisobutano).

- Aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono o poliamino
- 5 (iii) son, especialmente, los productos de reacción de epóxidos de poliisobuteno, obtenidos a partir de poliisobuteno con dobles enlaces predominantemente terminales con $M_N = 300$ a 5000, con amoníaco, mono o poliaminas, tal y como se describen, especialmente, en la memoria EP 476 485 A1.
- 10 Aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales alcalinas o alcalinotérreas son, preferentemente, copolímeros de olefinas de C_2-C_{40} con anhídrido de ácido maleico con una masa molar total de 500 a 20 000, cuyos grupos carboxilo son transformados parcial o completamente en las sales alcalinas o alcalinotérreas y el resto de los
- 15 grupos carboxilo es transformado con alcoholes o aminas. Tales aditivos se conocen, especialmente, de la memoria EP 307 815 A1. Tales aditivos sirven, primordialmente, para inhibir el desgaste del asiento de válvula y pueden ser usados, tal y como se describe en la memoria WO 87/01126 A1, ventajosamente, en combinación con los detergentes usuales, tales como poli(iso)butenaminas o poliéteraminas.
- 20 Aditivos que contienen grupos de ácido sulfónico o sus sales alcalinas o alcalinotérreas (v) son, preferentemente, las sales alcalinas o alcalinotérreas de un éster alquílico de ácido sulfosuccínico, tal y como se describe, especialmente, en la memoria EP 639 632 A1. Tales aditivos sirven, principalmente inhibir el desgaste del
- 25 asiento de válvula y pueden ser usados en combinación con los detergentes usuales, tales como poli(iso)butenaminas o poliéteraminas.

- Aditivos que contienen grupos polioxi-C₂- a C₄-alquileo (vi) son, preferentemente, poliéteres o poliéteraminas, que se obtienen por reacción de alcoholes con 2 a 30 átomos de carbono, alcanodíoles con 6 a 30 átomos de carbono, mono o dialquilaminas con 2 a 30 átomos de carbono, alquilociclohexanoles con 1 a 30 átomos
- 5 de carbono o alquilfenoles con 1 a 30 átomos de carbono con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupos hidroxilo o bien grupo amino y, en caso de las poliéteraminas, por aminación reductiva subsiguiente con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen, especialmente, en las memorias EP 310 875 A1, EP 356 725 A1, EP 700 985 A1 y US
- 10 4,877,416. En caso de poliéteres, estos productos tienen también propiedades de aceite portador. Ejemplos típicos son butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol, así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol, así como los correspondientes productos de reacción con amoníaco.
- 15 Aditivos que contienen grupos de éster caboxílico (vii) son, preferentemente, los ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcoholes de cadena larga o polioles, aquellos con una viscosidad mínima de 2 mm²/s a 100°C, tal y como se describen, especialmente, en la memoria DE 38 38 918 A1. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos son apropiados los ácidos alifáticos o aromáticos. Como ésteres de
- 20 alcoholes o bien polioles son apropiados, sobre todo, los representantes de cadena larga con, por ejemplo 6 a 24 átomos de carbono. Representantes típicos de los ésteres son los adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimellitatos del iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y del iso-tridecanol. Aditivos que contienen grupos derivados del anhídrido de ácido succínico con grupos con hidroxilo y/o amino y/o amido
- 25 y/o imido (viii) son, preferentemente, los derivados correspondientes del anhídrido de

- ácido poliisobutenilsuccínico, que se obtienen por reacción de o poliisobuteno convencional o poliisobuteno altamente reactivo con $M_N = 300$ a 5000 con anhídrido de ácido maleico por vía térmica por medio del poliisobuteno clorado. Son especialmente interesantes los derivados con poliaminas alifáticas, como p.ej: etilendiamina,
- 5 dietilentriamina, trietilentetramin o tetraetilenpentamina. Tales aditivos para carburantes Otto se describen, especialmente, en la memoria US 4,849,572.

- Aditivos que contienen grupos generados por reacción Mannich de grupos hidroxilo fenólicos con aldehídos y mono- o poliaminas (ix) son, preferentemente, los productos
- 10 de reacción de fenoles sustituidos por poliisobuteno con formaldehído y mono- o poliaminas, como p.ej: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina o dimetilaminopropilamina. Los fenoles sustituidos por poliisobutenilo pueden proceder de poliisobuteno convencional o poliisobuteno altamente reactivo con $M_N = 300$ a 5000. Tales " bases Mannich de poliisobuteno" se
- 15 describen, especialmente, en la memoria EP 831 141 A1.

Para una definición más exacta de los aditivos indicados sea remitido aquí a las revelaciones de las publicaciones arriba indicadas del estado de la técnica, que son expresamente incorporadas en la presente por referencia.

20

Dispersadores como componente c) son, por ejemplo: imidas, amidas, ésteres y sales de amonio y se metal alcalino de anhídridos de ácido poliisobutenosuccínico. Estos compuestos se usan, especialmente, en aceites lubricantes, pero también en parte como detergentes en composiciones de carburantes.

Otros aditivos y auxiliares, que pueden estar contenidos, opcionalmente, como componente d) en los packages son:

- disolventes orgánicos, tales como alcoholes, como p.ej: metanol, etanol, propanol,
- 5 isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol, pentanol, isopentanol, neopentanol o hexanol, glicoles, como p.ej: 1,2-etilenglicol, 1,2- ó 1,3-propilenglicol, 1,2-, 2,3- ó 1,4-butilenglicol, di- ó trietilenglicol o di- ó tripropilenglicol, éteres, como p.ej: metilterc.-butiléter, 1,2-etilenglicolmono- o -dimetil éter, 1,2-etilenglicolmono- o -dietil éter, 3-metoxipropanol, 3-isopropoxipropanol, tetrahidrofurano o dioxano, cetonas, como p.ej:
- 10 acetona, metiletilcetona o alcohol de diacetona, ésteres, como p.ej: acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo o acetato de butilo, lactonas, como p.ej: N-metilpirrolidina (NMP), hidrocarburos alifáticos o aromáticos y sus mezclas, como p.ej: pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, petroléter, tolueno, xileno, etilbenceno, tetralina, decalina, dimetilnaftalina o gasolina de ensayo y aceite mineral, como p.ej:
- 15 gasolina, queroseno, aceite diesel o aceite combustible,

inhibidores de corrosión, por ejemplo, basados en sales de amonio de tendencia filmógena de ácidos carboxílicos orgánicos o de aromáticos heterocíclicos en la protección anticorrosiva de metales no ferrosos,

- 20 antioxidantes o estabilizantes, por ejemplo, basados en aminas, como p.ej: p-fenilendiamina, dicitclohexilamina o derivados de las mimas o fenoles, como p.ej: 2,4-di-terc.-butilfenol o ácido 3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenilpropiónico,
- 25 desemulsionantes,

antiestáticos,

metallocenos, como p.ej: ferroceno o metilciclopentadienilmanganeso-tricarbonilo,

- 5 mejoradores de la lubricidad (aditivos de lubricidad), como p.ej.: determinados ácidos grasos, ésteres de ácido alquenilsuccínico, aminas bis(hidroxialquil)grasas, hidroxiacetamidas o aceite de ricino

aminas para aumentar el valor pH del carburante

10

otras sustancias marcadoras diferentes que los derivados de antraquinona, así como colorantes.

- 15 La concentración del componente a), es decir, del por lo menos un compuesto de la fórmula general (I) , en los packages según la invención se elige tan alto que después de la adición del package al aceite mineral se obtenga la concentración deseada en sustancia(s) marcadora(s) en el mismo. Concentraciones usuales de las sustancias marcadoras en el aceite mineral se encuentran en la región de 0,01 hasta algunos 10
- 20 ppm en peso.

La concentración del componente a), a saber, de la por lo menos una ftalocianina de la fórmula I o una de sus modalidades preferidas, en los packages, se elige tan alto que después de la adición del package al aceite mineral se obtenga la concentración

deseada en sustancia(s) marcadora(s) en el mismo. Concentraciones usuales en sustancia marcadora en el aceite mineral varían de 0,01 hasta unos 10 ppm en peso.

El componente b), a saber, el por lo menos un aceite portador, está contenido en los
5 packages, generalmente, en una concentración de 1 a 50, especialmente, 5 a 30% en peso, y el componente c), a saber, el por lo menos un detergente y/o el por lo menos un dispersador están contenidos, generalmente, en una concentración de 25 a 90 % en peso, especialmente, 30 a 80 % en peso, cada vez con respecto a la cantidad total de los componentes a) a c) y, opcionalmente, d), sumándose las concentraciones
10 individuales de los componentes a) hasta c) y, opcionalmente, d) a 100 % en peso.

Si como componente d) están contenidos en los packages, inhibidores de corrosión, antioxidantes o estabilizantes, desemulsionantes, antistáticos, metalocenos, mejoradores de la lubricidad y aminas para reducir el valor pH del carburante, su
15 concentración asciende en la suma, generalmente, a, como máximo, un 10 % en peso, con respecto a la cantidad total del package (a saber, la cantidad total de los componentes a) hasta c) y d)), oscilando la concentración de los inhibidores de corrosión y desemulsionantes, generalmente, de aprox. 0,01 hasta 0,5 % en peso, con respecto a la cantidad total del package.

20

Si como componente d) están contenidos disolventes orgánicos adicionales (a saber, no introducidos ya con los demás componentes) en los packages, entonces asciende su concentración en la suma, generalmente, a, como máximo, un 20 % en peso, con respecto a la cantidad total del package. Estos disolventes proceden, generalmente,
25 de soluciones de la sustancia marcadora y/o colorantes, que se adicionan a los

packages en lugar de la sustancia marcadora pura por ser más fáciles de dosificar exactamente.

Si como componente d) están contenidos en los packages otras sustancias

- 5 marcadoras diferentes que los compuestos de la fórmula I, entonces depende su concentración nuevamente del contenido en que estos deben estar presentes después de la adición de los packages en el aceite mineral. Lo mismo vale análogamente para el componente a).
- 10 Si como componente d) están contenidos colorantes en los packages, entonces su concentración oscila, generalmente, de aprox. 0,1 a 5 % en peso, con respecto a la cantidad total del package.

La invención es ilustrada en más detalle en los ejemplos, sin que estos ejemplos

- 15 tengan carácter limitativo del objeto de la invención.

Ejemplos:

Los compuestos de la fórmula general (I) se prepararon en los ejemplos mediante los

- 20 procedimientos arriba mencionados que son conocidos al perito de la literatura.

Mezcla isómera de tridecilamina: producto comercial de la BASF Aktiengesellschaft.

Ejemplo 1: Preparación de 1,4-diamino-N-tridecil-2,3-antraquinonadicarboximida
(mezcla isómera)

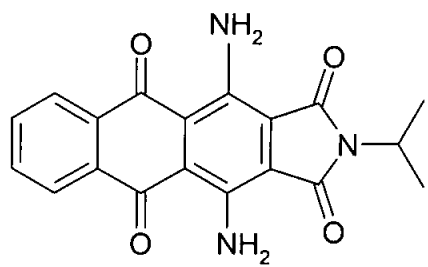
- 12,8 g (0,042 mol) de 1,4-diamino-2,3-antraquinonadicarboximida se suspendieron en
5 in 64 g de o-diclorobenceno. La mezcla de reacción se calentó a 140°C, se agitó
brevemente (aprox. 10 min) y luego se enfrió a 60 °C. A 60 °C se agregaron 19,9 g
(0,1 mol) de la mezcla isómera de tridecilamina a la mezcla de reacción. La mezcla de
reacción se calentó, ahora, a 120°C y se mantuvo aprox. 7 h a esta temperatura.
Luego se enfrió la mezcla nuevamente a 60 °C y se mezcló con 2,0 g (0,01 mol) de la
10 mezcla isómera de tridecilamina. A continuación, se calentó la mezcla de reacción
nuevamente a 120°C y se mantuvo aprox. 3,5 h a esta temperatura. Luego se
adicionaron otra vez 2,0 g (0,01 mol) de la mezcla isómera de tridecilamina. Después
de otras 17,5 h a 120°C se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se
filtró, obteniendo un sólido, que se lavó y se secó en el armario de desecación. A partir
15 del filtrado se precipitó más sólido por adición de aprox. 200 ml de metanol, que se
filtró, se lavó y se secó en el armario de desecación.

Los sólidos reunidos se purificaron por cromatografía de columna en silicagel con
diclorometano como eluyente. Después de haber eliminado el disolvente se obtuvieron
11,3 g de sólido azul.

- 20 Como datos espectroscópicos (espectro de absorción) del producto se determinaron t:
UV/Vis: λ_{max} (ϵ) = 676 nm (15400) en tolueno

Ejemplo 2: Detección de una sustancia marcadora por comprobación de la fluorescencia en THF

La sustancia marcadora, 1,4-diamino-N-isopropil-2,3-antraquinonadicarboximida



- 5 se disolvió en diferentes concentraciones en tetrahidrofurano (THF) y se detectó
midiendo la fluorescencia excitada. Para este fin se excitó la solución de la sustancia
marcadora con la ayuda de un diodo de láser, que tenía una potencia de 3 mW y una
longitud de onda de excitación de 660 nm. La fluorescencia se detectó integralmente
en ángulo recto con respecto al haz de rayo de excitación mediante un filtro de cantos
10 comercial con una longitud de cantos de 695 nm (pase largo) mediante un fotodiodo
de Si- integral. Se obtuvieron los siguientes resultados :

Concentración [ppb]	Divisiones de escala
1000	2,110
500	1,150
200	0,412
100	0,194
50	0,100
20	0,050
10	0,021
0	0,001

Las relativas intensidades de fluorescencia medidas (divisiones de escala) tienen una muy buena correlación lineal con las concentraciones usadas. El cuadrado del coeficiente de correlación asciende a: 0,998.

- 5 Ejemplo 3: Detección de una sustancia marcadora mediante comprobación de la fluorescencia en gasolina

La sustancia marcadora del Ejemplo 1 se disolvió en gasolina de la marca ARAL® Ultimate. Se obtuvieron los siguientes resultados para las intensidades de

- 10 fluorescencia:

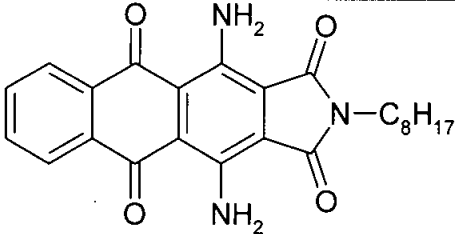
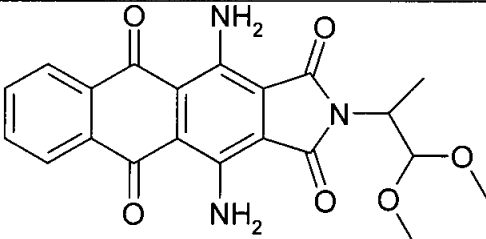
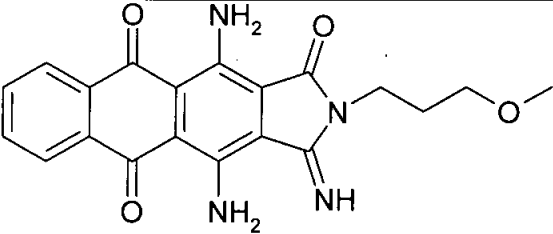
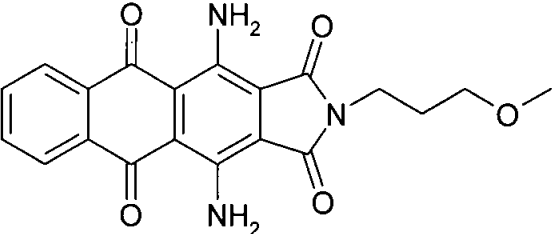
Concentración [ppb]	Divisiones de escala
1000	1,510
500	0,657
200	0,271
100	0,141
50	0,098
20	0,036
10	0,015
0	0,000

- 15 También en este Ejemplo hay una buena correlación lineal de la señal de fluorescencia (intensidad relativa: divisiones de escala) con la concentración. El cuadrado del coeficiente de correlación asciende a: 0,995.

Ejemplo 4: Longitudes de onda de absorción de algunas sustancias marcadoras

Las sustancias marcadoras se disolvieron en cloruro metilénico (MCL) y se determinó el máximo de absorción de onda más larga λ_{max} de las sustancias individuales.

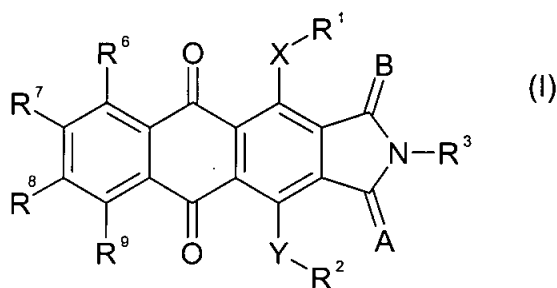
5

Sustancia marcadora	λ_{max} (MCL) [nm]
 CAS: 35170-70-8	668
	675
 CAS: 13418-49-0	659
 CAS: 3316-13-0	668

Derivados de antraquinona como sustancias marcadoras para líquidos

Reivindicaciones:

1. Uso de compuestos de la fórmula general (I)



5

como sustancias marcadoras para líquidos, teniendo los símbolos los siguientes significados:

- | | | |
|----|---------------------------------|--|
| 10 | X, Y | representan radicales iguales o diferentes, y significan,
independientemente entre si, O, NR ⁴ ,
heterociclos, |
| | A, B | representan radicales iguales o diferentes, y significan,
independientemente entre si, O, NR ⁵ , |
| | M | significa metales alcalinos, |
| 15 | R ¹ , R ² | representan radicales iguales o diferentes, y significan,
independientemente entre si, H,
C ₁ -C ₂₀ -alquilo, C ₂ -C ₂₀ -alquenilo, C ₂ -C ₂₀ -alquinilo, C ₃ -C ₁₅ -
cicloalquilo,
arilo, heterociclos, |
| | R ³ | es C ₁ -C ₂₀ -alquilo, C ₁ -C ₂₀ -alquilcarbonilo, C ₂ -C ₂₀ -alquenilo, |

- C₂-C₂₀-alquenilcarbonilo, C₂-C₂₀-alquinilo, C₂-C₂₀-alquinilcarbonilo, C₃-C₁₅-cicloalquilo, C₃-C₁₅-cicloalquilcarbonilo, arilo, arilcarbonilo, heterociclos,
- 5 R⁴ es H, C₁-C₂₀-alquilo, C₂-C₂₀-alquenilo, C₂-C₂₀-alquinilo, C₃-C₁₅-cicloalquilo, arilo, heterociclos,
- R⁵ es H, C₁-C₂₀-alquilo, C₂-C₂₀-alquenilo, C₂-C₂₀-alquinilo, C₃-C₁₅-cicloalquilo, arilo, heterociclos,
- 10 R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, H, C₁-C₂₀-alquilo, C₁-C₂₀-alquilcarbonilo, C₁-C₂₀-alcoxi, C₁-C₂₀-alcoxycarbonilo, C₂-C₂₀-alquenilo, C₂-C₂₀-alquenilcarbonilo, C₂-C₂₀-alquinilo, C₂-C₂₀-alquinilcarbonilo, C₃-C₁₅-cicloalquilo, C₃-C₁₅-cicloalquilcarbonilo, arilo, arilcarbonilo, ariloxi, ariloxycarbonilo, heterociclos, NR¹R², halógeno, CN, NO₂,
- 15 cuyos sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ o R⁹ pueden estar interrumpidos en cualquier posición por uno o varios heteroátomos, cuyo número asciende a, como máximo, 10, preferentemente, como máximo, 8, muy preferentemente, como máximo, 5 y especialmente, como máximo, 3, y/o cuyos heteroátomos
- 20 pueden estar sustituidos en posición arbitraria, pero, como máximo, cinco veces, preferentemente, como máximo, cuatro veces y muy preferentemente, como máximo, tres veces, por NR¹R², CONR¹R², COOM, COOR¹, SO₃M, SO₃R¹, CN, NO₂, C₁-C₂₀-alquilo, C₁-C₂₀-alcoxi, arilo, ariloxi, heterociclos, heteroátomos o halógeno, que a su vez pueden estar sustituidos, como máximo, dos veces,
- 25 preferentemente, como máximo, una vez por los grupos mencionados.

119

2. Uso de acuerdo a la reivindicación 1, donde los símbolos tienen los siguientes significados:

5	X, Y	representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, O, NR ⁴ ,
	A, B	representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, NH, O,
	R ¹ , R ²	son radicales iguales o diferentes y significan H, C ₁ -C ₂₀ -alquilo, arilo,
10	R ³	es C ₁ -C ₂₀ -alquilo, C ₃ -C ₁₅ -cicloalquilo, arilo, heterociclos,
	R ⁴ ,	es H, C ₁ -C ₂₀ -alquilo, arilo, heterociclos,
	R ⁶ , R ⁷ , R ⁸ , R ⁹	representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, H,
15		C ₁ -C ₂₀ -alquilo, C ₁ -C ₂₀ -alcoxi, C ₃ -C ₁₅ -cicloalquilo, arilo, ariloxi, NR ¹ R ² , halógeno, CN, NO ₂ .

3. Uso de acuerdo a la reivindicación 1, donde los símbolos tienen los siguientes significados:

20	X, Y	significan ambos NR ⁴ ,
	A, B	representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, NH, O,
	R ¹ , R ²	son H,
	R ³	son C ₁ -C ₂₀ -alquilo, C ₃ -C ₁₅ -cicloalquilo, arilo,
	R ⁴ ,	es H,

R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, H, C₁-C₂₀-alquilo, C₁-C₂₀-alcoxi, arilo, ariloxi, NR¹R², F, Cl, Br, CN, NO₂.

5

4. Uso de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 3, donde el líquido es un aceite.

5. Uso de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 3, donde el líquido es un aceite mineral.

10

6. Uso de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 3, donde el líquido es un concentrado de aditivo.

15

7. Líquido que contiene por lo menos un compuesto de la fórmula general (I), de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 3 como sustancia marcadora.

8. Líquido de acuerdo a la reivindicación 7, donde el líquido es un aceite.

9. Líquido de acuerdo a la reivindicación 7, donde el líquido es un aceite mineral.

20

10. Líquido de acuerdo a la reivindicación 7, donde el líquido es un concentrado de aditivo.

25

11. Procedimiento para detectar sustancias marcadoras en líquidos, que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo a las

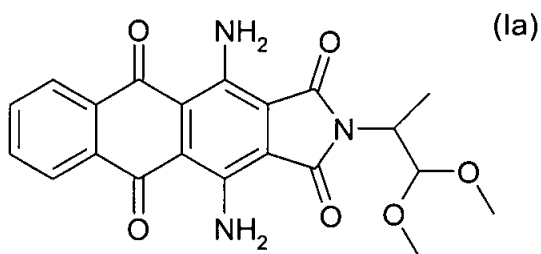
reivindicaciones 1 a 3 en una cantidad que es suficiente para excitar en la irradiación con radiación electromagnética con una longitud de onda adecuada una fluorescencia detectable, en cuyo procedimiento

- 5 a) se irradia el líquido con una radiación electromagnética de una longitud de onda de 500 a 900 nm y
- b) se detecta la radiación de fluorescencia con un dispositivo para detectar radiación en la región de 500 a 1000 nm.
- 10 12. Procedimiento para detectar sustancias marcadoras en líquidos, que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 3 en una cantidad suficiente para indicar en la irradiación con radiación de una longitud de onda adecuada excitar una adsorción detectable, en cuyo procedimiento
- 15 a) se irradia el líquido con radiación electromagnética de una longitud de onda de 500 a 900 nm y
- b) se detecta la absorción de la radiación a) con un dispositivo para detectar radiación en la región de 500 a 900 nm.
- 20 13. Procedimiento de acuerdo a las reivindicaciones 11 ó 12, donde el líquido es un aceite.
14. Procedimiento de acuerdo a las reivindicaciones 11 ó 12, donde el líquido es un
- 25 aceite mineral.

15. Procedimiento de acuerdo a las reivindicaciones 11 ó 12, donde el líquido es un concentrado de aditivo.
16. Procedimiento para identificar líquidos, que contienen por lo menos un compuesto de la fórmula general (I) de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 3 en una cantidad suficiente para excitar en la irradiación con radiación electromagnética de una longitud de onda adecuada una fluorescencia detectable, en cuyo procedimiento
 - 10 a) se irradia el líquido con radiación electromagnética de una longitud de onda de 500 a 900 nm y
 - b) se detecta la absorción de la radiación electromagnética a) con un dispositivo para detectar radiación y
 - c) se detecta la radiación fluorescente excitada con un dispositivo para
15 detectar radiación en la región de 500 a 1000 nm y
 - d) se identifica el líquido con la ayuda de la absorción b) y/o fluorescencia y
 - e) se determina la concentración del compuesto de la fórmula general (I) en el líquido con la ayuda de la radiación fluorescente c).
- 20 17. Compuesto de acuerdo a la reivindicación 16, donde el líquido es un aceite.
18. Compuesto de acuerdo a la reivindicación 16, donde el líquido es un aceite mineral.

118

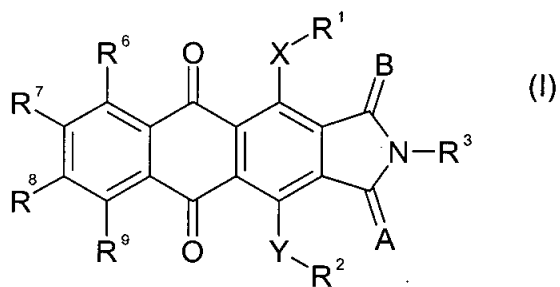
19. Compuesto de acuerdo a la reivindicación 16, donde el líquido es un concentrado de aditivo.
20. Compuestos de la fórmula general (I), cuyos compuestos son: 1,4-diamino-N-tridecil-2,3-antraquinonadicarboximidas donde el sustituyente de tridecilo también puede ser una mezcla isómera de diferentes tridecilos.
21. Compuesto de la fórmula general (I), cuyo compuesto es 1,4-diamino-N-(2,6-diisopropilfenil)-2,3-antraquinonadicarboximida.
22. Compuestos de la fórmula general (I), cuyos compuestos son 1,4-diamino-N-(4-dodecilfenil)-2,3-antraquinonadicarboximidas donde el sustituyente dodecilo también puede ser una mezcla isómera de diferentes dodecilos.
23. Compuesto de la fórmula (Ia)



Derivados de antraquinona como sustancias marcadoras para líquidos

Resumen:

Uso de compuestos de la fórmula general (I)



5

como sustancias marcadoras para líquidos, procedimiento para detectar sustancias marcadora en líquidos, procedimiento para identificar líquidos y un compuesto seleccionado de la fórmula general (I).

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/063813A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D209/58 C10L1/00 C10M171/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D C10L C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 479 749 A (ROHM & HAAS [US]) 24 November 2004 (2004-11-24) cited in the application paragraph [0001] - paragraph [0004] -----	1-23
A	EP 1 486 554 A (ROHM & HAAS [US]) 15 December 2004 (2004-12-15) cited in the application claim 1 -----	1-23
A	EP 1 001 003 A (MORTON INT INC [US]) 17 May 2000 (2000-05-17) cited in the application claims 1-5 -----	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 März 2008

Date of mailing of the international search report

17/03/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, Ingo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/063813

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1479749	A	24-11-2004	BR 0401778 A DE 602004003994 T2 JP 3806119 B2 JP 2004346300 A KR 20040101027 A	25-01-2005 08-11-2007 09-08-2006 09-12-2004 02-12-2004
EP 1486554	A	15-12-2004	BR 0401880 A CN 1572839 A JP 3806118 B2 JP 2005002320 A KR 20040107385 A MX PA04005616 A TW 251617 B US 2004250469 A1	25-01-2005 02-02-2005 09-08-2006 06-01-2005 20-12-2004 15-12-2004 21-03-2006 16-12-2004
EP 1001003	A	17-05-2000	CA 2281213 A1 CN 1259667 A US 6274381 B1	09-05-2000 12-07-2000 14-08-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063813

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07D209/58 C10L1/00 C10M171/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07D C10L C10M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	EP 1 479 749 A (ROHM & HAAS [US]) 24. November 2004 (2004-11-24) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0001] – Absatz [0004]	1-23
A	EP 1 486 554 A (ROHM & HAAS [US]) 15. Dezember 2004 (2004-12-15) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-23
A	EP 1 001 003 A (MORTON INT INC [US]) 17. Mai 2000 (2000-05-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5	1-23

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. März 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/03/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seelmann, Ingo

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063813

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1479749	A	24-11-2004	BR 0401778 A 25-01-2005 DE 602004003994 T2 08-11-2007 JP 3806119 B2 09-08-2006 JP 2004346300 A 09-12-2004 KR 20040101027 A 02-12-2004
EP 1486554	A	15-12-2004	BR 0401880 A 25-01-2005 CN 1572839 A 02-02-2005 JP 3806118 B2 09-08-2006 JP 2005002320 A 06-01-2005 KR 20040107385 A 20-12-2004 MX PA04005616 A 15-12-2004 TW 251617 B 21-03-2006 US 2004250469 A1 16-12-2004
EP 1001003	A	17-05-2000	CA 2281213 A1 09-05-2000 CN 1259667 A 12-07-2000 US 6274381 B1 14-08-2001

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BASF SE
67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNEDate of mailing (day/month/year)
11 April 2008 (11.04.2008)Applicant's or agent's file reference
0000058696International application No.
PCT/EP2007/063813

IMPORTANT NOTIFICATION

International filing date (day/month/year)
12 December 2007 (12.12.2007)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

BASF SE
67056 Ludwigshafen
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

The above change has also been recorded in respect of the common representative, as indicated in the addressee box at the top of this form.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Blanc Veronique

Facsimile No. +41 22 338 82 70

e-mail Veronique.Blanc@wipo.int
Telephone No. +41 22 338 96 66

125

PC Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: C07D 209/058	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) BASF SE	
(30) Prioridad	(31) Prioridad 06126725.8	(32) Fecha 20/12/2006	(33) País EP
		(72) Inventor(es) RÜDIGER SENS Y OTROS	
		(74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 20/07/2009		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 20/06/2008	
Fecha de presentación de la solicitud: 12/12/2207		N° publicación: WO 2008/074709	
No. de solicitud PCT/EP2007/063813			
(54) Título: DERIVADOS DE ANTRAQUINONA COMO SUSTANCIAS MARCADORAS PARA LIQUIDOS			

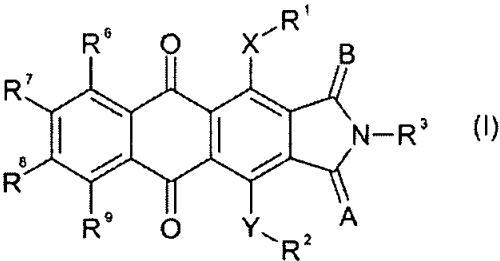
Reivindicación(es):

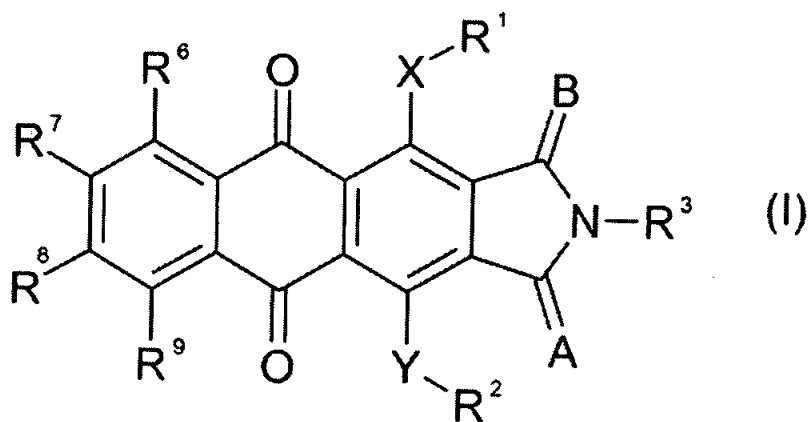
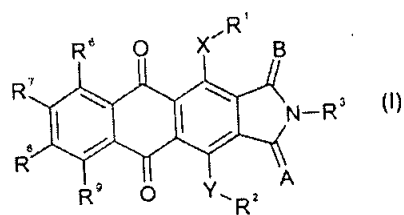
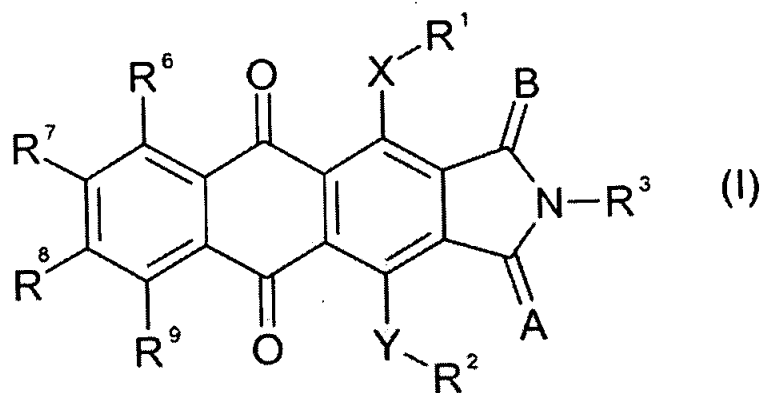
1. Uso de compuestos de la fórmula general (I) como sustancias marcadoras para líquidos, teniendo los símbolos los siguientes significados:
X, Y representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, O, NR⁴, heterociclos,
A, B representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, O, NR⁵,
M significa metales alcalinos,
R¹, R² representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, H, C₁-C₂₀-alquilo, C₂-C₂₀-alquenilo, C₂-C₂₀-alquinilo, C₃-C₁₅-cicloalquilo, arilo, heterociclos,
R³ es C₁-C₂₀-alquilo, C₁-C₂₀-alquilcarbonilo, C₂-C₂₀-alquenilo, C₂-C₂₀-alquencilcarbonilo, C₂-C₂₀-alquinilo, C₂-C₂₀-alquencilcarbonilo, C₃-C₁₅-cicloalquilo, C₃-C₁₅-cicloalquilcarbonilo, arilo, arilcarbonilo, heterociclos,
R⁴ es H, C₁-C₂₀-alquilo, C₂-C₂₀-alquenilo, C₂-C₂₀-alquinilo, C₃-C₁₅-cicloalquilo, arilo, heterociclos,
R⁵ es H, C₁-C₂₀-alquilo, C₂-C₂₀-alquenilo, C₂-C₂₀-alquinilo, C₃-C₁₅-cicloalquilo, arilo, heterociclos,
R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, H, C₁-C₂₀-alquilo, C₁-C₂₀-alquilcarbonilo, C₁-C₂₀-alcoxilcarbonilo, C₂-C₂₀-alquenilo, C₂-C₂₀-alquencilcarbonilo, C₂-C₂₀-alquinilo, C₂-C₂₀-alquencilcarbonilo, C₃-C₁₅-cicloalquilo, C₃-C₁₅-cicloalquilcarbonilo, arilo, arilcarbonilo, ariloxi, ariloxilcarbonilo, heterociclos, NR¹R², halógeno, CN, NO₂, cuyos sustituyentes R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ o R⁹ pueden estar interrumpidos en cualquier posición por uno o varios heteroátomos, cuyo número asciende a, como máximo, 10, preferentemente, como máximo, 8, muy preferentemente, como máximo, 5 y especialmente, como máximo, 3, y/o cuyos heteroátomos pueden estar sustituidos en posición arbitraria, pero, como máximo, cinco veces, preferentemente, como máximo, cuatro veces y muy preferentemente, como máximo, tres veces, por NR¹R², CONR¹R², COOM, COOR¹, SO₃M, SO₃R¹, CN, NO₂, C₁-C₂₀-alquilo, C₁-C₂₀-alcoxil, arilo, ariloxi, heterociclos, heteroátomos o halógeno, que a su vez pueden

estar sustituidos, como máximo, dos veces, preferentemente, como máximo, una vez por los grupos mencionados.

2. Uso de acuerdo a la reivindicación 1, donde los símbolos tienen los siguientes significados:
X, Y representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, O, NR⁴,
A, B representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, NH, O,
R¹, R² son radicales iguales o diferentes y significan H, C₁-C₂₀-alquilo, arilo,
R³ es C₁-C₂₀-alquilo, C₃-C₁₅-cicloalquilo, arilo, heterociclos,
R⁴ es H, C₁-C₂₀-alquilo, arilo, heterociclos,
R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, H, C₁-C₂₀-alquilo, C₁-C₂₀-alcoxil, C₃-C₁₅-cicloalquilo, arilo, ariloxi, NR¹R², halógeno, CN, NO₂.

3. Uso de acuerdo a la reivindicación 1, donde los símbolos tienen los siguientes significados:
X, Y significan ambos NR⁴,
A, B representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, NH, O,
R¹, R² son H,
R³ son C₁-C₂₀-alquilo, C₃-C₁₅-cicloalquilo, arilo,
R⁴ es H,
R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ representan radicales iguales o diferentes, y significan, independientemente entre si, H, C₁-C₂₀-alquilo, C₁-C₂₀-alcoxil, arilo, ariloxi, NR¹R², F, Cl, Br, CN, NO₂.

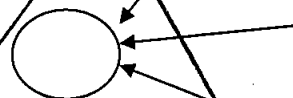




Del cual solo parten actividades

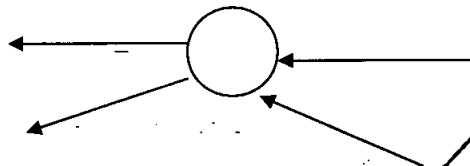
Evento de unión.

Al cual solo llegan actividades

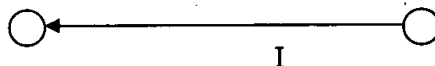


Evento de paso.

Al cual llegan y salen actividades.



- Los eventos se identifican con números siguiendo la regla de que si la cola de una actividad es i y la cabeza es j, el valor de i deberá ser siempre menos que j.



127

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-071242- -00000-0000

Fecha: 2008-07-10 15:57:05 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 127

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 52,325
: JULIO 1 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	2678329	01/07/2008	34,795,000.00

***** CONCEPTO *****

CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN 501,000.00
	TOTAL : \$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE :

Cdo 16452-841-011-J

128

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-071242- -00000-0000

Fecha: 2008-07-10 15:57:05 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 127



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

SRF
Firma Responsable

Fecha Jul 10-10

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

129

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 129

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
BASF SE

REFERENCIA	Radicación No.	08 71242
	Solicitud internacional	PCT/EP2007/063813
	Fecha inicio fase nacional	20/07/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	6594
	Folios	1

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 la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC

20 AGO 2008

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

jfernand