

400965



Int. Cl.²: C07C, C09B

Nº 400.965

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: MORTON-NORWICH PRODUCTS, INC.

RESIDENCIA: 110 North Wacker Drive, CHICAGO,

Illinois 60606, U.S.A.

ENUNCIADO: UN METODO PARA MARCAR CON UN ADITIVO

UN LIQUIDO ORGANICO NO MISCIBLE CON

AGUA

Prioridad: Patente estadounidense n.º 152.922 del 14-6-71

400965

- 2 -



1

COMPENDIO DE LA INVENCION

5

10

15

Una nueva quinizarina alquilada, 2(2-etilhexil)quinizarina, útil para marcar los líquidos orgánicos no miscibles con agua; líquidos orgánicos no miscibles con agua marcados y un método de marcar dichos líquidos con un aditivo que puede ser extraído posteriormente de los líquidos citados y fácilmente identificado por inspección visual. El método consiste en disolver en el líquido que ha de ser marcado un aditivo seleccionado entre el grupo formado por una quinizarina alquilada, el producto de reacción de orto-tolidina diazotada y p-nonilfenol y de xilidina diazotada y p-nonilfenol. El aditivo es detectado por extracción del líquido marcado mediante un disolvente orgánico polar soluble en agua, que contiene una base y de 0 a 75 % en peso aproximadamente de agua, para dar un extracto claramente coloreado que es identificado por inspección visual. La identificación puede ser corroborada además por separación cromatográfica del aditivo o por análisis espectrofotométrico.

20

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

25

30

Existe la necesidad de un nuevo compuesto que sea especialmente adecuado para marcar los líquidos orgánicos no miscibles con agua y que pueda ser extraído fácilmente de dichos líquidos marcados e identificado. También existe la necesidad de líquidos orgánicos marcados no miscibles con agua y de medios para marcar, señalar o identificar de algún modo los líquidos no miscibles con agua como, por ejemplo, destilados de petróleo tales como gasolina, combustibles para motores y fuel-oil u otros disolventes orgánicos y para distinguir estos líquidos marcados de otras sustancias por lo de-

400965

- 3 -



1 más idénticas pero no marcadas.

Estas necesidades surgen fundamentalmente de la acción reguladora gubernamental de países fuera de Estados Unidos, incluido Canadá y la mayoría de los países europeos, que imponen tasas sobre los combustibles para automóviles y calefacción. Las regulaciones tributarias de algunos países señalan que deben añadirse colorantes particulares y marcadores químicos a los combustibles tributables o no tributables, según el caso, para constituir un medio de identificación para aprobar o desaprobado el pago de los impuestos. Por ejemplo, la regulación Manitoba 51/66, bajo la Motive Fuel Tax Act of Canada, indica lo siguiente en el Párrafo 5 bajo el título "Marked and Coloured Motive Fuel".

15 "El combustible para motores utilizado para cualquiera de los fines mencionados en la subsección (7) de la Sección 3 del Acta debe ser dotado de un color específico y de una identidad independiente mediante un colorante púrpura y un marcador químico, que pueda ser determinado por el funcionario".

20 Naturalmente, es necesario que el marcador químico agregado sea de identificación rápida y relativamente sencilla por personal no científico. En otros casos y aparte del asunto de las tasas, existen ocasiones en que es conveniente marcar un lote de producción particular de combustible o disolvente para indicar el origen del material. Como resulta
25 evidente, cualquier marcador así utilizado debe ser agregado a pequeña concentración, no debe afectar a las propiedades físicas o químicas de las sustancias a las que es añadido y debe ser fácilmente identificado por medios relativamente
30 rápidos y sencillos.

400965

- 4 -



1 Descripción de la técnica anterior

Entre los muchos aditivos y trazadores que han sido propuestos para uso o se encuentran actualmente en uso para marcar o trazar los combustibles de motores y otros destilados de petróleo se encuentran los compuestos organometálicos, las sustancias radiactivas y diversos compuestos específicos que reaccionan con agentes seleccionados para formar derivados intensamente coloreados. Sin embargo, muchos de los aditivos propuestos y en uso presentan ciertos inconvenientes que los hacen poco prácticos para los fines de marcaje. Por ejemplo, los compuestos organometálicos tienen una estabilidad en almacenamiento relativamente baja. El uso de sustancias radiactivas requiere un equipo especial y medidas de precaución para evitar trastornos fisiológicos dañinos al personal. Respecto a los compuestos específicos que han sido empleados con fines de marcaje, podemos mencionar la quinizarina, el furfural, la difenilamina y diversos derivados del naftol.

La quinizarina, aunque es un excelente marcador que es extraído de los combustibles de petróleo mediante soluciones cáusticas acuosas, adolece del inconveniente de una escasa solubilidad en los disolventes, es decir, su solubilidad es generalmente de un orden de magnitud de alrededor del 1 % o menos en los disolventes normalmente utilizados. En la práctica de marcaje de destilados de petróleo, es conveniente y con frecuencia obligatorio preparar una solución "preconcentrada" de marcador que contenga desde alrededor de 2 % como mínimo hasta alrededor de 65 %, y preferiblemente desde 10 a 65 % aproximadamente, de aditivo en un disolvente compatible con el combustible, tal como tolueno o xileno.

400965

- 5 -



1 Este preconcentrado es después dosificado en el combustible
que ha de ser marcado e incorporado homogéneamente al mismo,
de forma prácticamente instantánea, por simple mezclado. La
insolubilidad relativa de la quinizarina y los disolventes
5 compatibles con los combustibles significa que debe ser
transportada y utilizada en estado seco, con los consiguien-
tes problemas de manipulación debidos a la formación de pol-
vo y a la baja solubilidad y excluye la posibilidad de for-
mar una solución preconcentrada que contenga hasta alrededor
10 de 2 a 3 % de quinizarina. El uso de esta solución de quini-
zarina relativamente diluída requeriría la adición de gran-
des volúmenes de preconcentrado, situación que es indeseable
tanto desde el punto de vista de la manipulación como desde
el económico.

15 El furfural forma un complejo de color rojo intenso
con el acetato de anilina. Sin embargo, el ensayo del furfu-
ral es extraordinariamente sensible y la mínima contamina-
ción por cualquier furfural naturalmente presente en el lí-
quido que ha de ser marcado da un color rojo evidente. Como
20 algunas veces se produce una pequeña cantidad de furfural en
la producción normal de destilados centrales del petróleo,
un ensayo positivo de furfural no constituye necesariamente
una evidencia concluyente de la presencia de furfural adicio-
nal. Lo mismo ocurre con la difenilamina en los diversos naf-
25 toles que pueden originarse en el petróleo crudo o aparecer
como resultado del proceso de craqueo o refino. Además, a las
concentraciones generalmente empleadas en los combustibles,
el furfural es inestable hasta el punto de que después de un
periodo normal de almacenamiento de hasta 6 meses no se pue-
30 de obtener una identificación positiva.

400965

- 6 -



1 Otros agentes de marcaje específicos, por ejemplo ani-
lina y azo- β -naftol, son extraídos de los combustibles a los
que han sido agregados por los agentes de extracción dimetil-
formamida o alcohol bencílico para dar un extracto de color
5 amarillo. Sin embargo, algunas veces puede obtenerse un ex-
tracto amarillo con estos agentes de extracción a partir de
productos de petróleo no marcados, viciando con ello el en-
sayo.

10 Por consiguiente, sería interesante proporcionar un
nuevo compuesto orgánico soluble en los disolventes, para
uso como aditivo en el marcaje de líquidos orgánicos no mis-
cibles con agua, cuyo compuesto sea totalmente ajeno a dichos
líquidos marcados y pueda ser fácilmente extraído de los lí-
quidos marcados e identificado por inspección visual. Tam-
15 bién sería interesante proporcionar un procedimiento para
marcar o trazar líquidos orgánicos no miscibles con agua con
un aditivo que tenga una gran solubilidad en los disolventes
orgánicos comerciales no miscibles con agua, cuyo aditivo
sea totalmente ajeno a dichos líquidos y que comunique poco
20 o ningún color propio al líquido marcado, pero que sea fácil
y convenientemente extraído del mismo para dar un extracto
distintivo muy coloreado que pueda ser caracterizado después
o específicamente identificado por métodos analíticos ordina-
rios.

25 Por lo tanto, un objeto de esta invención es propor-
cionar un compuesto orgánico soluble en disolventes, adecuado
como aditivo para marcar un líquido orgánico no miscible con
agua.

30 Otro objeto de esta invención es proporcionar un aditi-
vo soluble en disolventes para marcar un líquido orgánico no

400965

- 7 -



1074

1 miscible con agua, cuyo aditivo no aparece naturalmente en dicho fluido ni como resultado del procesado del mismo y cuyo aditivo puede ser fácilmente extraído de dicho líquido marcado e identificado por inspección visual.

5 Otro objeto de esta invención es proporcionar un método de marcar o trazar de otra forma un líquido orgánico no miscible con agua con un aditivo que no aparezca naturalmente en dicho líquido ni como resultado del procesado del mismo, pero cuyo aditivo sea fácilmente identificable por extracción.

10 Otro objeto de esta invención es proporcionar un método para marcar o trazar de otra forma un líquido orgánico no miscible con agua con un aditivo, cuyo aditivo sea fácilmente aislado del líquido marcado para dar una sustancia claramente coloreada que después pueda ser identificada por procedimientos analíticos.

15 Otro objeto más de esta invención es proporcionar un método para marcar con un aditivo un líquido orgánico no miscible con agua, especialmente destilados de petróleo como gasolina y otros combustibles y aceites para motores, calefacción y lubricantes y para extraer convenientemente dicho aditivo de los líquidos marcados citados, siendo el aditivo muy soluble en disolventes orgánicos para formar un preconcentrado líquido que contenga como mínimo alrededor de 2 % hasta 20 65 % del aditivo y que comunique poco color propio al líquido marcado pero forme una sustancia claramente coloreada por extracción del líquido marcado.

25 Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar líquidos orgánicos marcados no miscibles con agua, en los que el aditivo marcador pueda ser fácilmente extraído e identi-

30

400965

- 8 -

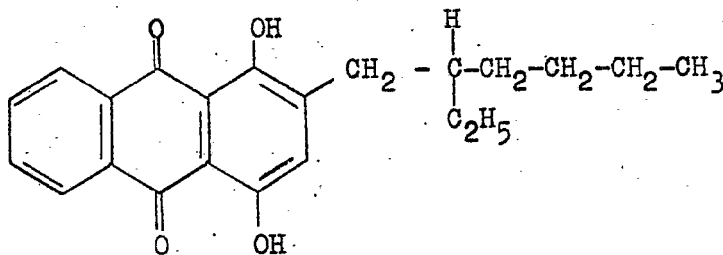


1 cado por personal no científico para dar evidencia del ori-
gen del líquido orgánico.

La consecución de estos y otros objetos afines de la
invención puede ser apreciada más fácilmente mediante la
5 lectura de la siguiente memoria, ejemplos y reivindicacio-
nes.

Compendio de la invención

Esta invención proporciona el compuesto 2-(2-etilhexil)-
quinizarina de fórmula



15 que es especialmente útil como aditivo de un líquido orgáni-
co no miscible con agua, con objeto de marcarlo o trazarlo.
Se ha encontrado que este compuesto, cuando se añade a dicho
líquido orgánico, puede ser detectado a una concentración
de solamente alrededor de 0,2 partes por millón. Su detec-
20 ción se realiza por extracción del mismo de los líquidos or-
gánicos marcados, mediante un agente de extracción que com-
prende un disolvente orgánico polar; soluble en agua, que con-
tiene una base y alrededor de 0 a 75 % en peso de agua, para
dar un extracto característicamente coloreado. El disolvente
25 orgánico polar soluble en agua es seleccionado entre el gru-
po formado por metanol, etanol, isopropanol, butanol, dimetil-
formamida, dimetilsulfóxido, acetona, éter monoetílico de
etilenglicol (que se encuentra en el mercado con el nombre
de Cellosolve) y éter monoetílico de dietilenglicol (que se
30 encuentra en el mercado con el nombre de Carbitol) y la base

400965



1 es seleccionada entre el grupo formado por hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalino-térreos e hidróxidos de amonio cuaternario.

5 Las proporciones de disolvente orgánico polar soluble en agua, agua y base son las indicadas en la Tabla I.

TABLA I

	<u>Base</u>	<u>Disolvente</u>	<u>Agua</u>
	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Metanol	De 0 a 40 % aproximadamente
10	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Etanol	0 - 40 %
	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Metanol	0 - 40 %
15	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Etanol	0 - 40 %
	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Dimetilformamida	10- 75 %
20	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Dimetilformamida	0-75 %
	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Dimetilsulfóxido	10 - 50 %
25	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Dimetilsulfóxido	0 - 75 %
	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Isopropanol	10 - 40 %
30	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Isopropanol	10 - 50 %



1974

1

TABLA I (continuación)

	Base	Disolvente	Agua
5	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Eter monoetílico de dietilenglicol	10 - 50 %
	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Eter monoetílico de dietilenglicol	0 - 50 %
10	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Eter monoetílico de etilenglicol	10 - 50 %
	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Eter monoetílico de etilenglicol	10 - 50 %
15	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Acetona	10 - 50 %
	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Acetona	0 - 50 %
	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Butanol	10 - 50 %

20

Los hidróxidos de metales alcalinos son hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio. Las bases preferidas son los hidróxidos de sodio y potasio, siendo la más preferida el hidróxido sódico. Los hidróxidos de metales alcalino-térreos son los hidróxidos de magnesio, calcio, estroncio y bario. La relativa insolubilidad en agua de estos hidróxidos en comparación con la de los hidróxidos de metales alcalinos, exige que los hidróxidos de metales alcalino-térreos sean empleados en forma de papillas acuosas. Los hidróxidos de amonio cuaternario son conocidos como bases fuertes y también

25

30

400965

- 11 -



1974

1 pueden utilizarse en la práctica de esta invención.

Entre los disolventes orgánicos polares solubles en agua que son útiles como componentes de los agentes de extracción de este invento, los preferidos son el metanol y el etanol en combinación con alrededor de 10 a 40 % en peso de agua y por lo menos alrededor de 0,5 % de una base como hidróxido sódico o hidróxido potásico.

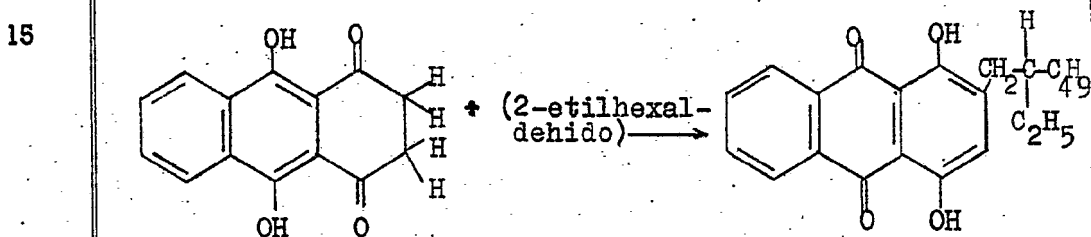
Los agentes de extracción citados forman una fase separada de color púrpura (habitualmente la fase inferior) que contrasta claramente con el líquido orgánico prácticamente incoloro del que se obtiene el extracto. Ha resultado sorprendente e inesperado encontrar que la 2-(2-etilhexil)quinizarina no es extraída por una solución acuosa fuertemente alcalina, como la quinizarina, sino que se requiere un disolvente polar soluble en agua para efectuar la extracción. Otra propiedad desusada e inesperada de la 2-(2-etilhexil)quinizarina es su solubilidad extraordinariamente alta en diversos disolventes orgánicos, especialmente en xileno, cuando se compara con la solubilidad de sus homólogos adyacentes. Así, la solubilidad en xileno de la 2-(2-etilhexil)quinizarina a 25°C es alrededor del 65 % en peso, mientras que la solubilidades de sus homólogos adyacentes son las siguientes:

	<u>Solubilidad, % en peso</u>
2-n-pentilquinizarina	21,0
25 2-metilpentilquinizarina	26,0
2-n-hexilquinizarina	12,3
2-n-heptilquinizarina	12,0
2-n-octilquinizarina	13,7
2-n-nonilquinizarina	12,1
30 Estas relaciones de solubilidad están descritas gráfi-	



1 camente en la figura donde el número de átomos de carbono en
el grupo alquilo está representado en abscisas y el porcen-
taje de solubilidad en xileno a 25°C está representado en
ordenadas. Como resulta evidente, la solubilidad desusada-
5 mente alta en xileno de la 2-(2-etilhexil)quinizarina hace
de la misma un marcador preferido ya que puede ser suminis-
trado en una forma líquida conveniente preconcentrada que
contiene hasta 60-65 % en peso del compuesto y puede ser in-
corporada prácticamente de forma instantánea a un líquido
10 orgánico por simple mezcla con el mismo.

El compuesto 2-(2-etilhexil)quinizarina es preparado
convenientemente por condensación de leuco-quinizarina con
2-etilhexaldehído, por la conocida reacción de Marschalk,
descrita en la siguiente ecuación:



La reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico
polar, en presencia de un catalizador básico y a una tempe-
ratura comprendida entre 70°C y 120°C aproximadamente.

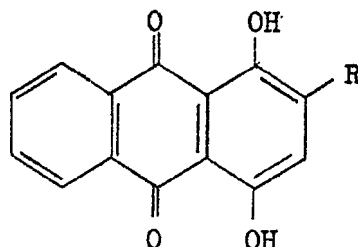
Esta invención también proporciona un método para mar-
car con un aditivo un líquido orgánico no miscible con agua
25 y posteriormente determinar la presencia de dicho aditivo en
el citado líquido orgánico marcado, cuyo método consiste en
disolver en dicho líquido por lo menos alrededor de 0,2 par-
tes por millón de un aditivo seleccionado entre el grupo for-
mado por:
30

400965

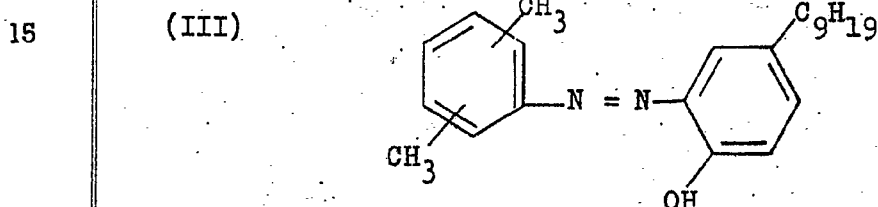
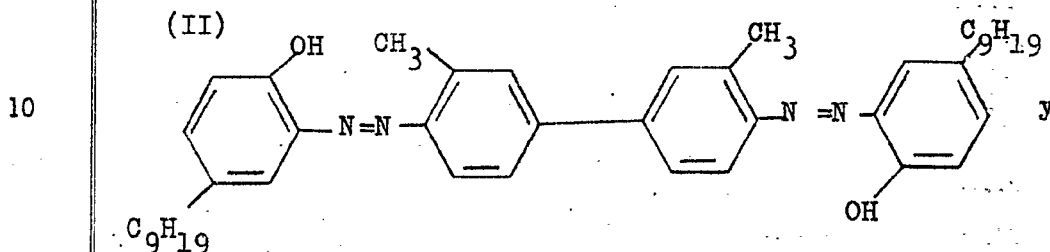
- 13 -



1 (I) un derivado de quinizarina de estructura general:



donde R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono o el radical furfurilo:



20 y extraer dicho aditivo del líquido marcado con un agente de extracción que es el mismo antes descrito y establecido para uso con la 2-(2-etilhexil)quinizarina, para dar un extracto característicamente coloreado. Este extracto puede ser después caracterizado e identificado por métodos analíticos cromatográficos o espectrofotométricos comúnmente utilizados.

25 El término "alquilo" en el sentido utilizado aquí comprende los radicales n-alquilo, alquilo ramificado, alquilo sustituido y alquilo cíclico.

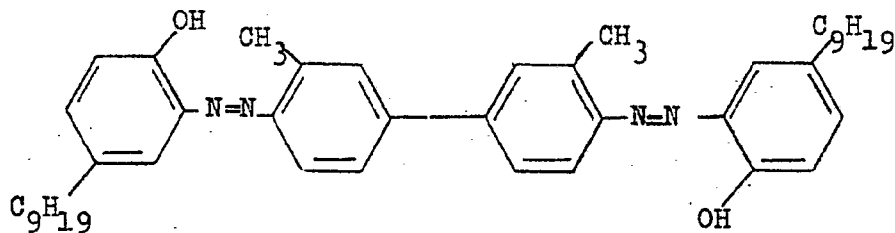
El compuesto

30

400965

26 JUL 1974

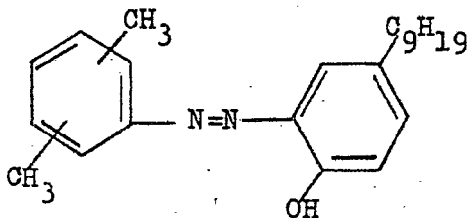
1



5

es el producto de reacción de orto-tolidina diazotada con p-nonilfenol y es convenientemente denominado p-nonilfenol-ortho-tolidina. Análogamente, el compuesto

10



15

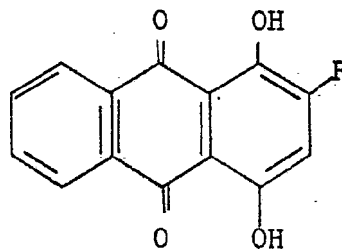
es el producto de reacción de xilidina diazotada y p-nonilfenol y es convenientemente denominado xilidina-p-nonilfenol. Para mayor comodidad, esta nomenclatura taquigráfica será empleada para el producto de reacción de orto-tolidina diazotada y/o de xilidina diazotada con p-nonilfenol.

20

Esta invención también proporciona un líquido orgánico marcado, no miscible con agua, caracterizado porque contiene como ingrediente marcador por lo menos alrededor de 0,2 partes por millón, pero menos que la cantidad que produciría una coloración sustancialmente visible en el líquido orgánico marcado, de un aditivo seleccionado entre el grupo formado por:

25

(I) un derivado de quinizarina de estructura general:



30

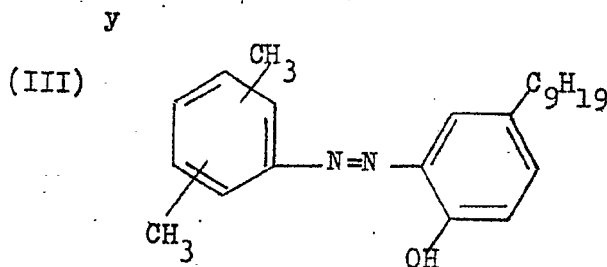
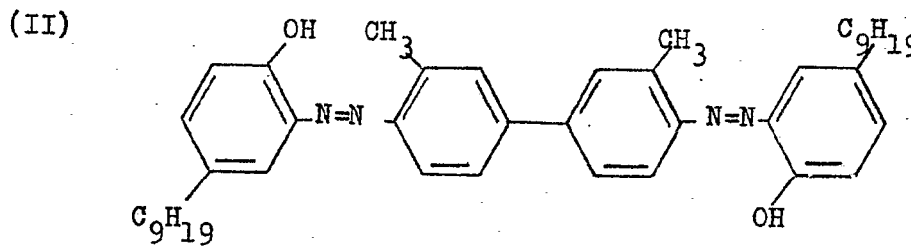
400965

- 15 -



1074

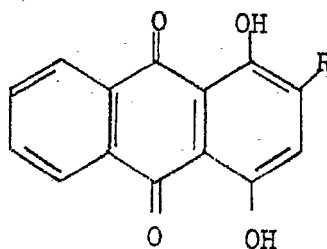
1 donde R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de
 5 carbono o el radical furfurilo,



15 El ingrediente marcador del líquido marcado no misci-
 ble con agua es susceptible de extracción de dicho líquido
 con el mismo agente de extracción antes descrito y estableci-
 do para uso con la 2-(2-etilhexil)quinizarina, para dar un
 extracto característicamente coloreado que después puede ser
 20 caracterizado o identificado por métodos analíticos común-
 mente utilizados.

Esta invención también proporciona un método para de-
 25 terminarlo el hecho de haber marcado o trazado un líquido or-
 gánico no miscible con agua, en apariencia prácticamente in-
 coloro, que contiene como marcador un aditivo seleccionado
 entre el grupo formado por:

(I) un derivado de quinizarina de estructura general



30

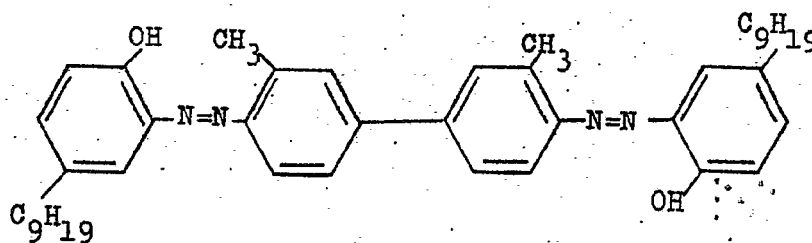
400965

- 16 -

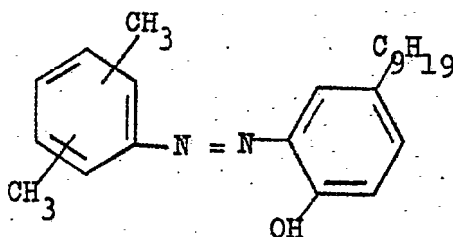


dónde R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, o el radical furfurilo,

(II)



(III)



cuyo método consiste en mezclar dicho líquido marcado con un agente de extracción que comprende un disolvente orgánico polar, soluble en agua, que contiene una base y alrededor de 0 a 75 % en peso de agua y agitar la mezcla para obtener un extracto con una coloración característica y evidente. El agente de extracción empleado es el mismo descrito e indicado para uso con la 2-(2-etilhexil)quinizarina.

El método de esta invención tiene amplia aplicación para marcar una gran variedad de líquidos orgánicos no miscibles con agua como, por ejemplo, disolventes aromáticos, disolventes alifáticos, disolventes aromático-alifáticos mixtos, disolventes clorados, combustibles para motores como gasolina, combustibles para reactores, combustibles diesel y fuel-oils, aceites lubricantes, aceites vegetales y ésteres. Este método es especialmente útil para marcar productos del petróleo como gasolina y otros combustibles para motores y calefacción y, por lo tanto, será descrito

400965

- 17 -



1 en relación con el marcaje de estos productos entendiéndose,
sin embargo, que la invención no se limita a este campo par-
ticular de aplicación.

5 En general, los expertos en la técnica de marcaje de
combustibles u otros líquidos orgánicos no miscibles están
de acuerdo en que los requisitos esenciales de un marcador
aditivo útil son los siguientes:

1. El aditivo o marcador debe ser una sustancia por lo de-
más ajena al líquido que ha de ser marcado.
- 10 2. Debe ser detectable a pequeñas concentraciones mediante
un sencillo ensayo cualitativo que pueda ser realizado
por personal no científico en cualquier lugar.
3. Debe tener una gran solubilidad en disolventes alifáticos
y aromáticos de manera que puedan prepararse "preconcen-
15 trados" líquidos con una concentración de aditivo relati-
vamente grande.
4. Debe presentar buena estabilidad en almacenamiento y ser
fisiológicamente inocuo.
5. Su presencia debe ser susceptible de una identificación
20 corroborativa absoluta mediante ensayos de laboratorio
confirmativos.

Los marcadores aditivos de esta invención cumplen es-
tos requisitos y superan los inconvenientes observados en
los aditivos de la técnica anterior. Debe entenderse que la
25 función primordial de estos marcadores no es como colorantes
y que existe una distinción entre un colorante y un marcador
utilizado para identificar o trazar otra sustancia. Un colo-
rante comunica una coloración particular y evidentemente vi-
sible a un combustible, por ejemplo, pero no es necesariamen-
te extraíble del mismo. No es necesario que el marcador co-
30



1 munique una coloración visible al combustible o disolvente
al que se agrega, sino que su presencia debe ser detectable
e identificable, ya sea por extracción o por otros medios.
Los marcadores de esta invención, a las concentraciones ha-
5 bitualmente empleadas en el trazado de los destilados de
petróleo, proporcionan escasa coloración visible al líquido
huesped pero forman concentrados de una coloración ca-
racterística cuando son aislados por los agentes de extrac-
ción de este invento.

10 Los marcadores de esta invención son convenientemente
suministrados en forma de soluciones "preconcentradas" ade-
cuadas en tolueno, xileno u otros disolventes comerciales.

15 Como se ha indicado anteriormente, la concentración
de marcador en estos preconcentrados oscila aproximadamente
entre 2 y 65 % y preferiblemente entre 10 y 60 %. La concen-
tración efectiva de marcador en el fluido marcado puede ser
solamente de 0,2 partes por millón y dar todavía un extracto
claramente coloreado. Se prefieren unas concentraciones del
aditivo comprendidas aproximadamente entre 1 y 30 partes por
20 millón. Aunque pueden utilizarse concentraciones superiores
a 30 partes por millón, generalmente no es necesario sobre-
pasar este nivel ya que el efecto deseado puede ser obtenido
a concentraciones más bajas, con el consiguiente ahorro.

25 Como ya se ha mencionado, la quinizarina es completa-
mente extraída de los fluidos orgánicos por las soluciones
acuosas fuertemente alcalinas. Por lo tanto ha resultado sor-
prendente encontrar que, en contraste con la quinizarina, la
2-(2-etilhexil)quinizarina y las otras quinizarinas alquila-
das de esta invención no son extraídas de los destilados del
30 petróleo por las soluciones acuosas alcalinas. Sin embargo,

400965

- 19 -



1 se ha descubierto que son rápidamente extraídas por las so-
luciones acuosas fuertemente alcalinas siempre que se en-
cuentre presente una proporción importante de un disolvente
orgánico polar, soluble en agua. Como se ha indicado, este
5 disolvente puede ser metanol, etanol, isopropanol, butanol
dimetilformamida, dimetilsulfóxido, acetona, Cellosolve y
Carbitol. En el caso de que se utilicen los disolventes pre-
feridos metanol y etanol, la concentración de estos disol-
ventes puede variar entre 100 % y alrededor de 60 %, es de-
10 cir, la proporción de agua puede oscilar entre 0 y 40 % apro-
ximadamente. Las bases preferidas, hidróxido sódico e hidró-
xido potásico, pueden encontrarse a una concentración de so-
lamente alrededor de 0,5 %, aunque se prefiere utilizar de
3 a 5 % aproximadamente. Pueden emplearse concentraciones
15 superiores al 5 % pero no son necesarias ya que las concen-
traciones más bajas proporcionan una extracción adecuada.
En un aspecto preferido de esta invención el agente de ex-
tracción comprende alrededor de 75 a 90 % de metanol, alre-
dedor de 25 a 10 % de agua y alrededor de 5 % de un hidróxi-
do de metal alcalino, como hidróxido sódico o hidróxido po-
tásico.

25 En la práctica, se prepara convenientemente una solución
de marcador preconcentrado disolviendo en tolueno o xileno
alrededor de 10 a 65 % de uno de estos marcadores. Este lla-
mado preconcentrado puede ser incorporado prácticamente de
forma instantánea y homogénea a la gasolina o a otro combus-
tible, en una proporción de por lo menos alrededor de 0,2
ppm y preferiblemente de alrededor de 1 a 30 ppm de aditivo
30 marcador en el líquido portador. El marcador comunica sola-
mente un ligero tinte a la gasolina y por lo demás su pre-



1 sencia no es aparente. De hecho, si se desea, es posible
agregar además del marcador colorantes convencionales que
realmente colorean la gasolina, ya que estos agentes coloran-
tes no interfieren con el método de marcaje presente. Así,
5 es posible preparar un producto que contiene una combinación
de cualquier colorante deseado y marcador. Con fines de iden-
tificación, la extracción del marcador de la gasolina puede
realizarse convenientemente en el lugar donde se encuentran
los tanques de almacenamiento de la gasolina o en la carre-
tera, mediante el siguiente procedimiento. Un embudo de de-
cantación de 125 ml, provisto de tapón, se llena con 100 ml
10 del combustible marcado. Se añaden 5 ml del agente de ex-
tracción y la mezcla se sacude fuertemente durante 30 a 40
segundos aproximadamente. En el caso en que el aditivo sea
15 uno de los derivados de quinizarina alquilados de este in-
vento, inmediatamente se separa en la fase inferior una ca-
pa de color púrpura brillante, fácilmente visible. Cuando
el aditivo es uno de los productos de reacción de orto-toli-
dina diazotada con p-nonilfenol o de xilidina con p-nonil-
20 fenol, el color del extracto acuoso es rojo brillante. El
ensayo de extracción es sencillo y puede ser realizado rápi-
da y cómodamente por personal no científico. Un control con
un combustible no marcado demuestra que mediante este proce-
so no se separa ningún otro color. Este rápido ensayo in
25 situ puede ser corroborado por el siguiente procedimiento
de identificación en laboratorio, más formal, que puede ser
empleado cuando el marcador es 2-(2-etilhexil)quinizarina.

30 El combustible marcado es percolado por una columna de
gel de sílice. Un tamaño conveniente de columna es el de
0,5 x 2" (12,7 x 50,8 mm). Es mejor humedecer previamente

400965

- 21 -



1 la columna con iso-octano y lavar el combustible residual
con iso-octano después del paso. El iso-octano también es
recomendado para diluir las muestras de aceites viscosos y
acelerar la percolación.

5 Después del paso del combustible a través de la columna,
se encontrará una zona naranja de 1-2 cm. Esta contiene
prácticamente la totalidad de los colorantes normales em-
pleados en los productos de petróleo y casi todas las impu-
rezas y aditivos. El marcador se encuentra también contenido
10 en esta zona o próximo a ella. El marcador puede ser separa-
do de las impurezas y su descenso observado por la columna
mediante elución con benceno. Con una columna adecuadamente
rellena, el marcador puede ser recogido en 10 ml de eflu-
yente en forma de color naranja. El examen colorimétrico del
15 efluente frente a un patrón proporciona una información se-
micuantitativa sobre la proporción de combustible marcado.
La 2-(2-etilhexil)quinizarina presenta un máximo principal
de absorción a 489 m μ .

20 La confirmación del marcador puede realizarse por dos
procedimientos adicionales por lo menos.

1. Examen espectrofotométrico de los extractos alcalinos
que presentan un máximo de absorción característico para
este marcador a 598 m μ y un segundo pico a 560 m μ .
2. Cromatografía en capa delgada sobre substratos de gel de
25 sílice con benceno como eluyente, que presenta un valor
 R_f característico del marcador.

30 En el caso en que el líquido orgánico marcado sea un com-
bustible diesel u otro líquido oleoso propenso a plantear
problemas de emulsificación durante la extracción, el lí-
quido marcado es diluido primero con un volumen igual de un

400965

- 22 -



1 destilado de petróleo como, por ejemplo, un producto comer-
cial conocido con el nombre de Skellysolve B. Si en el lí-
quido que ha de ser marcado se encuentran sustancias que
interfieren con la confirmación analítica del aditivo por
5 el método espectrofotométrico, estas sustancias pueden ser
separadas extrayendo primero el líquido marcado con una so-
lución hidrometanólica, seguido de extracción con una solu-
ción acuosa alcalina.

10 Un marcador alquilquinizarínico preferido de esta in-
vención es la 2-(2-etilhexil)quinizarina. Este marcador,
como se ha indicado anteriormente, en comparación con las
otras quinizarinas alquiladas de esta invención, presenta
una solubilidad inesperada y desusadamente mayor en diver-
sos disolventes y especialmente en xileno.

15 Los productos de reacción de orto-tolidina diazotada
y de xilidina diazotada con p-nonilfenol también constitu-
yen marcadores adecuados. Estos productos y sus mezclas
funcionan satisfactoriamente como marcadores a las mismas
concentraciones y de forma similar a la de las alquilquini-
20 zarinas. De hecho, el procedimiento de extracción empleado
para las alquilquinizarinas también sirve para estos pro-
ductos copulados, que generalmente dan un extracto colorea-
do rojizo.

25 Para una comprensión completa de esta invención, remi-
timos ahora a los siguientes ejemplos específicos que ilus-
tran el nuevo compuesto marcador, el procedimiento de mar-
caje y los combustibles marcados de esta invención.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

EJEMPLO 1

Preparación de derivados de alquilquinizarina

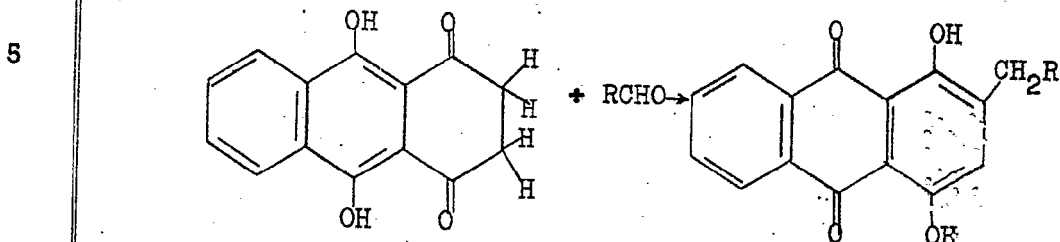
30

Se utiliza la conocida reacción de Marschalk para pre-

400965



1 para las siguientes quinizarinas alquiladas por condensación de leucoquinizarina con el aldehído apropiado, de acuerdo con la siguiente ecuación:



10 donde los siguientes aldehídos dan las alquilquinizarinas indicadas:

	<u>Aldehído</u>	<u>Quinizarina</u>
	Acetaldehído	2-etilquinizarina
	n-propilaldehído	2-n-propilquinizarina
15	isobutiraldehído	2-isobutilquinizarina
	n-butiraldehído	2-n-butilquinizarina
	n-valeraldehído	2-n-pentilquinizarina
	n-hexaldehído	2-n-hexilquinizarina
	2-metilpentilaldehído	2-(2-metilpentil)quinizarina
20	n-heptaldehído	2-n-heptilquinizarina
	2-etilhexaldehído	2-(2-etilhexil)quinizarina
	n-octilaldehído	2-n-octilquinizarina
	n-nonilaldehído	2-n-nonilquinizarina
	n-dodecilaldehído	2-(n-dodecil)quinizarina
25	octadecilaldehído	2-(octadecil)quinizarina
	furfuraldehído	2-furfurilquinizarina
	ciclohexano-carboxaldehído	2-(α-ciclohexilmetil)quinizarina

30 La reacción se efectúa en un disolvente orgánico polar, v.g. Carbitol o dimetilformamida, en presencia de un catalizador básico como, por ejemplo, hidróxido de benciltrime-

400965

- 24 -



1 tilamonio o acetato de piperidinio. La condensación se efectúa a una temperatura comprendida aproximadamente entre 70° y 120°C hasta que es completa. Se determina que la reacción es completa por cromatografía en capa delgada sobre gel de sílice. Cuando la condensación es completa, la mezcla de reacción se enfría lentamente a la temperatura ambiente (o más baja) y la quinizarina alquilada se deja cristalizar. El producto se filtra, se lava con metanol y agua y después se seca al aire. El producto puede ser purificado por recristalización en benceno o nafta de petróleo, así, la 2-etilquinizarina, la 2-propilquinizarina y la 2-butilquinizarina se recristalizan en benceno mientras que la 2-pentilquinizarina, la 2-(2-metilpentil)quinizarina, la 2-(2-etilhexil)quinizarina, la 2-heptilquinizarina y la 2-(n-dodecil)quinizarina se recristalizan en nafta de petróleo.

EJEMPLO 2

Las siguientes quinizarinas alquiladas se agregan independientemente a gasolina blanca y a fuel-oil nº 2, respectivamente, a una concentración de 10 ppm y 1 ppm respectivamente:

2-n-propilquinizarina

2-n-butilquinizarina

2-n-pentilquinizarina

2-(2-metilpentil)quinizarina

2-n-heptilquinizarina

2-(2-etilhexil)quinizarina

La 2-octadecilquinizarina se agrega a la gasolina blanca a una concentración de 10 ppm.

Una muestra de 100 ml de cada uno de los combustibles marcados se extrae con 5 ml de una solución acuosa de hidró-

400965

-25 -



1 xido sódico al 5 %. No se produce extracción detectable de ninguno de los marcadores de quinizarina alquilada citados.

5 Se repite el procedimiento anterior, a excepción de que cada uno de los combustibles marcados es extraído con 5 ml de metanol que contiene 5 % en peso de hidróxido sódico. En cada una de las muestras de combustible marcado se obtiene una fase inferior con un color púrpura intenso, que indica la extracción de la alquilquinizarina.

EJEMPLOS 3 a 66

10 Se prepara un combustible de petróleo marcado (gasolina blanca) agregándole 2-(2-etilhexil)quinizarina a una concentración de 10 ppm. Se extraen independientemente muestras de 100 ml del combustible marcado en un embudo de decantación, empleando 6 ml de cada uno de los siguientes agentes de extracción, con los resultados indicados en los ejemplos siguientes:

Ej.	Agente de extracción			Color del extracto	
	Base	Disolvente	Concentración		
3	5% NaOH	Metanol	100%	púrpura	
4	5% KOH	Metanol	100%	púrpura	
20	5	5% NaOH	Metanol/H ₂ O	90/10 ¹	púrpura
	6	5% NaOH	Metanol/H ₂ O	80/20	púrpura
	7	5% NaOH	Metanol/H ₂ O	70/30	púrpura
	8	5% NaOH	Metanol/H ₂ O	60/40	púrpura
	9	5% NaOH	Metanol/H ₂ O	50/50	incoloro, no hay extracción
25	10	3% NaOH	Metanol/H ₂ O	90/10	púrpura
	11	2% NaOH	Metanol/H ₂ O	90/10	púrpura
	12	1% NaOH	Metanol/H ₂ O	90/10	púrpura
	13	0,5% NaOH	Metanol/H ₂ O	90/10	púrpura
30	14	5% NaOH	Etanol/H ₂ O	90/10	púrpura



Ej.	Base	Agente de extracción		Color del extracto.
		Disolvente	Concentración	
15	5% HBTMA ²	Metanol	100%	púrpura
16	5% HBTMA	Metanol/H ₂ O	90/10	púrpura
17	1% HBTMA	Metanol/H ₂ O	90/10	púrpura
18	1% HBTMA	Metanol/H ₂ O	80/20	púrpura
19	1% HBTMA	Metanol/H ₂ O	70/30	púrpura
20	1% HBTMA	Metanol/H ₂ O	50/50	incoloro, no hay extracción
21	5% HBTMA	Metanol/H ₂ O	25/75	incoloro, no hay extracción
22	5% HBTMA	Etanol/H ₂ O	50/50	púrpura
23	5% LiOH	Metanol/H ₂ O	90/10	púrpura
24	5% Ba(OH) ₂	Metanol/H ₂ O	90/10	púrpura
25	5% Ba(OH) ₂	Metanol/H ₂ O	70/30	púrpura
26	5% Ca(OH) ₂	Metanol/H ₂ O	90/10	púrpura
27	5% Mg(OH) ₂	Metanol/H ₂ O	70/30	púrpura
28	5% NaOH	Dimetilformamida/H ₂ O	80/20	púrpura
29	5% NaOH	Dimetilformamida/H ₂ O	50/50	púrpura
30	5% NaOH	Dimetilformamida/H ₂ O	25/75	púrpura
31	1% NaOH	Dimetilformamida/H ₂ O	90/10	púrpura
32	1% NaOH	Dimetilformamida/H ₂ O	80/20	púrpura
33	5% HBTMA	Dimetilformamida	100 %	púrpura
34	5% HBTMA	Dimetilformamida/H ₂ O	50/50	púrpura
35	5% HBTMA	Dimetilformamida/H ₂ O	25/75	púrpura
36	2% HBTMA	Dimetilformamida/H ₂ O	25/75	púrpura
37	1% HBTMA	Dimetilformamida/H ₂ O	25/75	incoloro, no hay extracción
38	5% NaOH	Dimetilsulfóxido/H ₂ O	50/50	púrpura
39	5% HBTMA	Dimetilsulfóxido	100 %	púrpura
40	5% HBTMA	Dimetilsulfóxido/H ₂ O	90/10	púrpura
41	2% HBTMA	Dimetilsulfóxido/H ₂ O	25/75	púrpura

400965

- 27 -



26 JUL 1974

		Agente de extracción			
	Ej.	Base	Disolvente	Concen- tración	Color del ex- tracto
1	42	1% HBTMA	Dimetilsulfóxido/H ₂ O	25/75	incoloro, no hay extracción
	43	1% NaOH	Isopropanol/H ₂ O	90/10	púrpura
5	44	5% NaOH	Isopropanol	100 %	incoloro, no hay extracción
	45	5% HBTMA	Isopropanol/H ₂ O	50/50	púrpura
	46	5% HBTMA	Isopropanol/H ₂ O	25/75	incoloro, no hay extracción
	47	5% HBTMA	Isopropanol	100 %	incoloro, no hay extracción
10	48	1% NaOH	Carbitol/H ₂ O	90/10	púrpura
	49	1% NaOH	Carbitol/H ₂ O	50/50	púrpura
	50	5% HBTMA	Carbitol	100 %	púrpura
	51	5% HBTMA	Carbitol/H ₂ O	90/10	púrpura
15	52	5% HBTMA	Carbitol/H ₂ O	50/50	púrpura
	53	5% HBTMA	Carbitol/H ₂ O	25/75	incoloro, no hay extracción
	54	5% KOH	Cellosolve/H ₂ O	90/10	púrpura
	55	5% HBTMA	Cellosolve/H ₂ O	50/50	púrpura
	56	5% HBTMA	Cellosolve/H ₂ O	25/75	incoloro, no hay extracción
20	57	5% HBTMA	Cellosolve	100 %	incoloro, no hay extracción
	58	1% NaOH	Butanol/H ₂ O	90/10	incoloro, no hay extracción
	59	1% NaOH	Butanol/H ₂ O	50/50	incoloro, no hay extracción
25	60	5% HBTMA	Butanol	100 %	incoloro, no hay extracción
	61	5% HBTMA	Butanol/H ₂ O	90/10	púrpura
	62	5% HBTMA	Butanol/H ₂ O	50/50	púrpura
	63	5% HBTMA	Butanol/H ₂ O	25/75	incoloro, no hay extracción
30	64	1% NaOH	Acetona/H ₂ O	90/10	púrpura
	65	5% HBTMA	Acetona	100 %	púrpura



1974

Ej.	Base	Disolvente	Concen- tración	Color del ex- tracto	
1	66	5% HBTMA	Acetona/H ₂ O	90/10	púrpura

1 - La terminología "metanol/H₂O 90/10" significa 90 % de metanol, 10 % de agua, en peso

2 - Hidróxido de benciltrimetilamonio

EJEMPLO 67

El marcador 2-(2-etilhexil)quinizarina se agrega a los siguientes combustibles para motores comerciales, a una concentración de 1 ppm y 10 ppm respectivamente y posteriormente se identifica por extracción de 100 ml de combustible marcado con 5 ml de un agente de extracción formado por 5 % de NaOH en metanol/agua 90/10, para dar un color púrpura brillante distintivo en el extracto:

<u>Combustibles de motores</u>	<u>Fabricante</u>
Gasolina premium y normal	Standard Oil Company
Gasolina premium y normal	Gulf Oil Company
Gasolina premium y normal	Sinclair Oil Company
Gasolina premium y normal	Shell Oil Company
Gasolina premium y normal	Citgo Oil Company
Gasolina premium y normal	Mobil Oil Company
Gasolina premium y normal	Skelly Oil Company
Gasolina premium y normal	Phillips Petroleum Company

Combustible de motores

- Gasolina blanca
- Fuel-oil nº 1
- Fuel-oil nº 2
- Gasolina de aviación
- Combustible de reactores
- Queroseno
- Combustible diesel.

En todos los combustibles marcados citados, el procedi-

75
400965

- 29 -

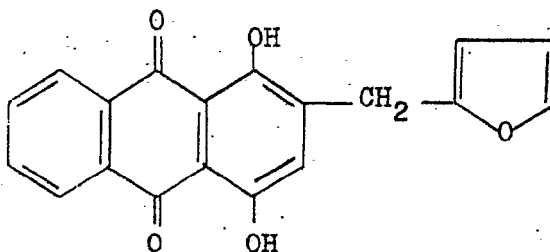


1 miento de extracción de esta invención resulta efectivo y
el color púrpura brillante del extracto del combustible mar-
cado es claramente visible en comparación con un extracto
prácticamente incoloro en el caso del combustible no marcado.
5 Para determinar la sensibilidad de estos marcadores ilustra-
dos por la 2-(2-etilhexil)quinizarina, se agregaron 0,2 ppm
de 2-(2-etilhexil)quinizarina a una gasolina blanca y des-
pués se extrajeron 100 ml del combustible marcado con 5 ml
de una solución formada por 5 % de NaOH en metanol/H₂O 90/10.
10 El extracto era una fase de color púrpura pálido distinti-
vo.

EJEMPLO 68

A una gasolina blanca se añadió la alquilquinizarina
sustituída 2-furfurilquinizarina

15



20

a una concentración de 10 ppm. Posteriormente se extrajo de
100 ml del combustible marcado con 5 ml de un agente de extrac-
ción formado por 5% de NaOH en metanol/agua 90/10, para dar
un extracto de color púrpura en la fase acuosa inferior.

EJEMPLO 69

25

El marcador 2-(2-etilhexil)quinizarina fue agregado a
la gasolina, fuel-oil n° 1, fuel-oil n° 2 y combustible die-
sel, respectivamente, a una concentración de 10 ppm. La efi-
cacia de los agentes de extracción de este invento para ex-
traer la totalidad del marcador fue determinada por el si-
guiente procedimiento. Se determinó la absorbancia a 489 mμ.
30

400965



1 del aditivo en el combustible de petróleo empleando como pa-
trón un combustible no marcado. En un primer embudo de de-
cantación de 125 ml se introdujeron 100 ml del combustible
de petróleo marcado y 10 ml de NaOH al 5 % en metanol/agua
5 90/10. El embudo fue sacudido durante 60 segundos como mí-
nimo, dejando que después se separaran las capas. La capa
inferior conteniendo el marcador se pasó a un segundo embu-
do separatorio que contenía 10 ml de HCl al 20 % y 30 ml de
combustible de petróleo no marcado. El proceso de extrac-
10 ción con metanol alcalino/agua se repitió varias veces so-
bre el contenido del primer embudo y los extractos se com-
binaron con la mezcla de combustible y el ácido contenida en
el segundo embudo (el pH de la fase acuosa debe ser ácido).
Con ello se logra la transferencia del marcador a la capa
de combustible de petróleo.

15 La mezcla de HCl acuoso y combustible de petróleo se
sacude y se deja separar en dos fases. La capa acuosa se pa-
sa a un tercer embudo de decantación y se extrae dos veces
con 30 ml cada vez de combustible de petróleo. Estos extrac-
20 tos se combinan con el combustible de petróleo del segundo
embudo y la mezcla se diluye a 100 ml con combustible de
petróleo. El combustible húmedo se filtra para separar el
agua ocluída y se determina su absorbancia a 489 mμ, utili-
zando como patrón combustible de petróleo no marcado.

25 Los resultados fueron los siguientes:

	<u>Dos extractos</u>	<u>Cuatro extractos</u>
Gasolina blanca	100 % recuperado	-
Fuel-oil nº 1	-	96 % recuperado
Fuel-oil nº 2	-	97 % recuperado
30 Combustible diesel	-	97 % recuperado

400965

- 31 -

EJEMPLO 70

Se determinó la solubilidad de cada uno de los siguientes marcadores de esta invención en xileno a 25°C. Estos resultados se encuentran en la Tabla I.

TABLA I

<u>Marcador</u>	<u>Solubilidad en xileno a 25°C, % en peso</u>
2-etilquinizarina	2,1
2-n-propilquinizarina	3,9
2-n-butilquinizarina	4,2
2-isobutilquinizarina	9,4
2-n-pentilquinizarina	21
2-(2-metilpentil)quinizarina	26
2-n-hexilquinizarina	12,3
2-heptilquinizarina	12,0
2-(2-etilhexil)quinizarina	65
2-n-octilquinizarina	13,7
2-nonilquinizarina	12,1
2-n-dodecilquinizarina	10
2-furfurilquinizarina	13,0
2-(α -ciclohexilmetil)quinizarina	19,0

EJEMPLO 71

El producto de la reacción de copulación entre orto-tolidina diazotada y p-nonilfenol se prepara por un proceso de copulación convencional, después de lo cual es aislado y purificado para dar un marcador que puede ser representado de la siguiente forma: p-nonilfenol \leftarrow orto-tolidina \rightarrow p-nonilfenol. De forma similar se prepara el producto de la reacción de copulación entre xilidina diazotada y p-nonilfenol para dar un producto que puede ser representado de la siguiente forma: xilidina \rightarrow p-nonilfenol. Cada uno de estos

400965

- 32 -



1 marcadores se añaden independientemente, a una concentra-
ción de 10 ppm, a una gasolina blanca. Se extraen 100 ml
de la gasolina marcada con 5 ml de una solución constituída
5 por NaOH al 5 % en metanol/agua 90/10, dando un color
rojo brillante en el extracto en ambos casos.

EJEMPLO 72

El marcador 2-(2-etilhexil)quinizarina se agrega a una
concentración de 10 ppm a cada uno de los siguientes líqui-
dos no miscibles con agua:

10 cloroformo
cloruro de metileno
percloroetileno
benceno
tolueno
15 xileno
Skellysolve B (destilado de petróleo alifático)
esencia mineral
isooctano
estireno
20 aceite de lino
acetato de etilo
adipato de dioctilo
ftalato de dibutilo.

25 Una muestra de 100 ml de cada uno de los líquidos mar-
cados se extrae con 5 ml de una solución de NaOH al 5 % en
metanol/agua 90/10. Se obtiene un extracto de color púrpura
intenso con cada muestra de líquido marcado. En el caso de
los disolventes clorados, el extracto coloreado púrpura se
encuentra en la fase alcalina superior.

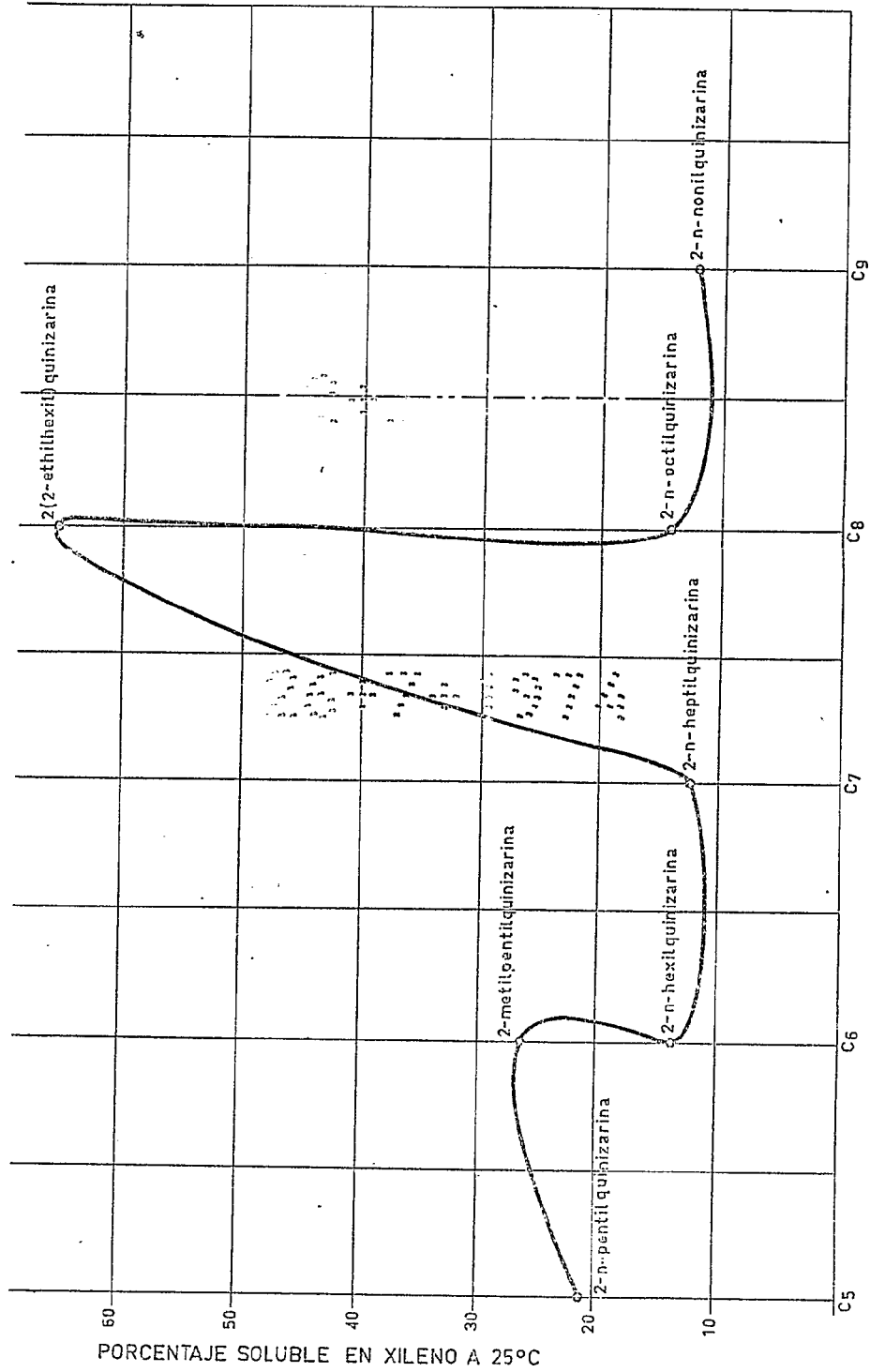
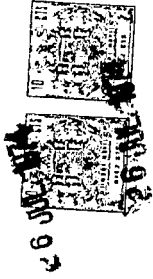
30

400965

- 33 -

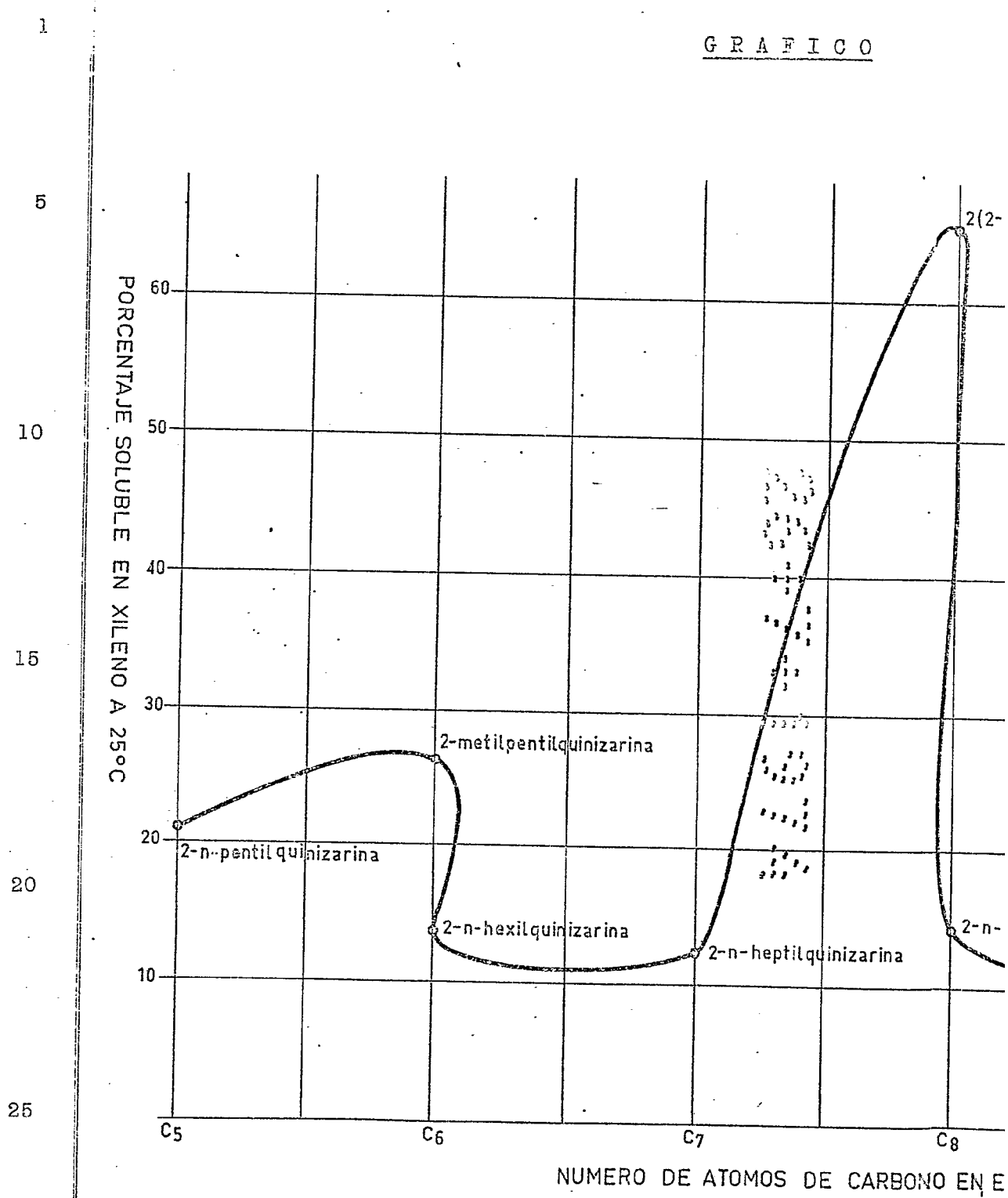
GRA F I C O

400965



En resumen la Patente de Invención que se solicita; deberá recaer sobre las siguientes:

GRAFICO

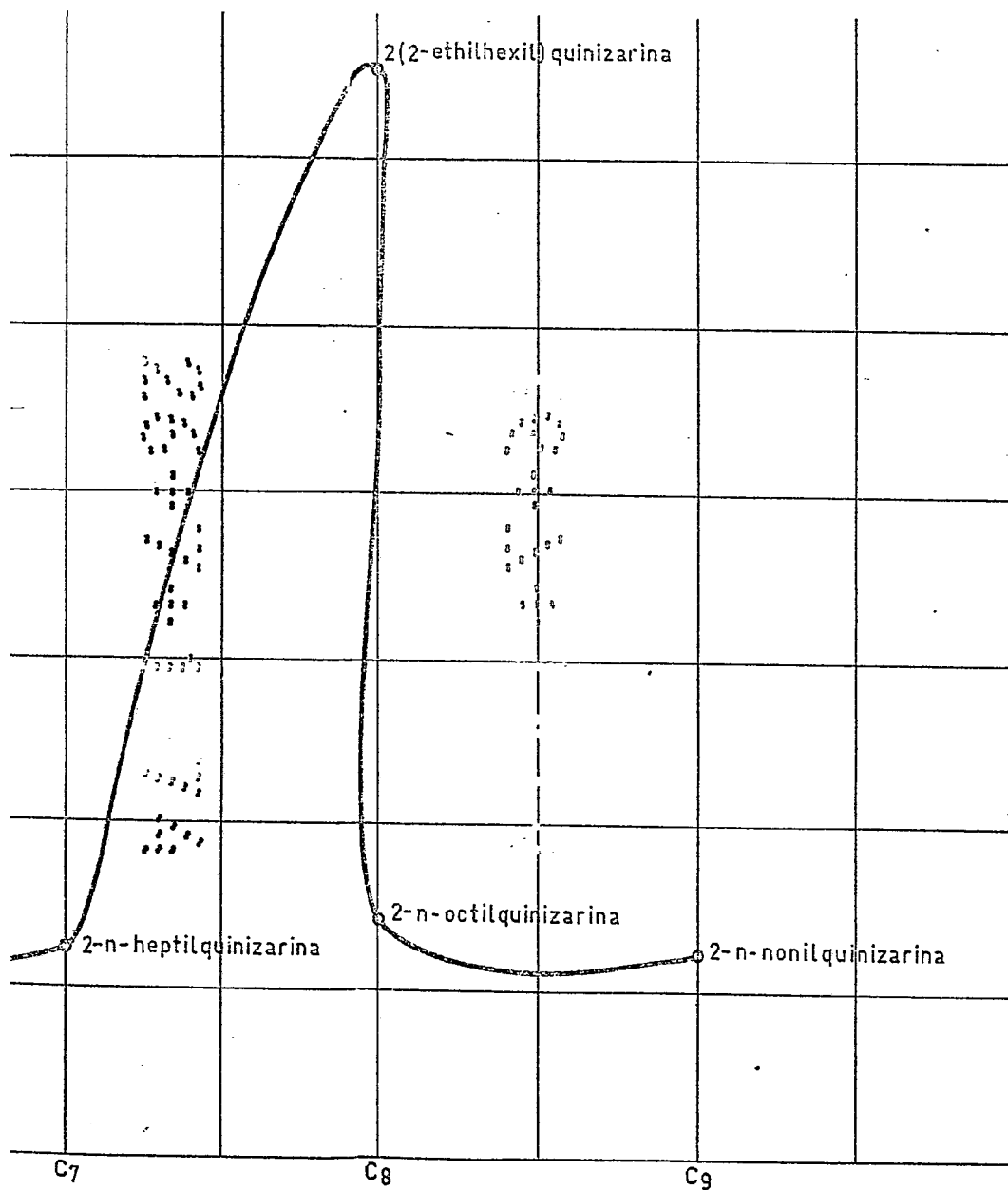


En resumen la Patente de Invención que se solicita; deber.

400965



GRAFICO



DE ATOMOS DE CARBONO EN EL GRUPO ALQUILO

acción que se solicita; deberá recaer sobre las siguientes:



1

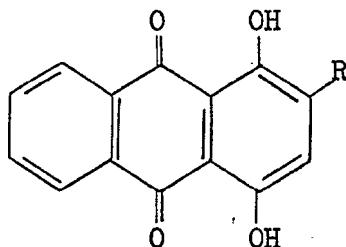
REIVINDICACIONES

5

1. Un método para marcar con un aditivo un líquido orgánico no miscible con agua y posteriormente determinar la presencia de dicho aditivo en el citado líquido orgánico marcado, cuyo método consiste en disolver en dicho líquido por lo menos alrededor de 0,2 partes por millón de un aditivo seleccionado entre el grupo formado por:

(I) un derivado de quinizarina de estructura general:

10

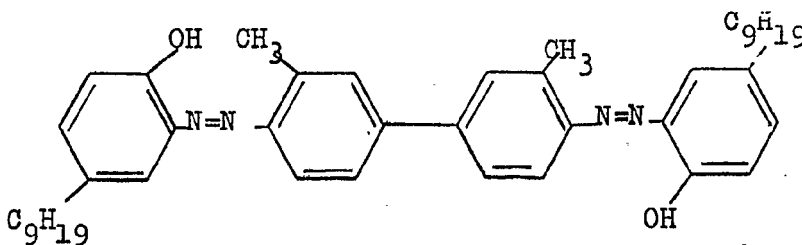


15

donde R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono o el radical furfurilo,

(II)

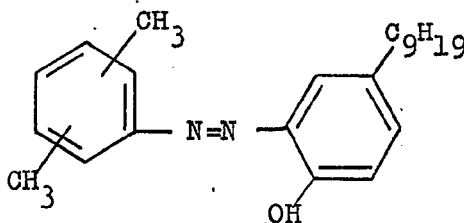
20



y

(III)

25



30

extraer dicho aditivo del citado líquido marcado con un agente de extracción que comprende un disolvente orgánico polar,



400965

- 35 -



1 soluble en agua, que contiene una base y alrededor de 0 a
75 % en peso de agua, para dar un extracto característicamen-
te coloreado, estando seleccionado el disolvente orgánico
polar soluble en agua entre el grupo formado por metanol,
5 etanol, isopropanol, butanol, dimetilformamida, dimetilsul-
fóxido, acetona, éter monoetílico de etilenglicol y éter mo-
noetílico de dietilenglicol y estando seleccionada la base
entre el grupo formado por hidróxidos de metales alcalinos,
hidróxidos de metales alcalino-térreos o hidróxidos de amo-
nio cuaternario.
10

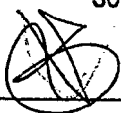
2. Un método según la Reivindicación 1, en el que las
proporciones de disolvente orgánico polar soluble en agua,
agua y base son las siguientes:

	<u>Base</u>	<u>Disolvente</u>	<u>Agua</u>
15	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Metanol	De 0 a 40 % aproximadamente
	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Etanol	0 - 40 %
20	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Metanol	0 - 40 %
	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Etanol	0 - 40 %
	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Dimetil-formamida	10 - 75 %
25	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Dimetil-formamida	0 - 75 %
	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Dimetil-sulfóxido	10 - 50 %
30	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Dimetil-sulfóxido	0 - 75 %





	Base	Disolvente	Agua
1	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Isopropanol	10 - 40 %
5	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Isopropanol	10 - 50 %
	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Eter mono-etílico de dietilenglicol	10 - 50 %
	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Eter mono-etílico de dietilenglicol	0 - 50 %
10	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Eter mono-etílico de etilenglicol	10 - 50 %
	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Eter mono-etílico de etilenglicol	10 - 50 %
15	Por lo menos alrededor de 0,5 % de un hidróxido de metal alcalino o de un hidróxido de metal alcalino-térreo	Acetona	10 - 50 %
	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Acetona	0 - 50 %
	Por lo menos alrededor de 2 % de un hidróxido de amonio cuaternario	Butanol	10 - 50 %
20	3. Un método según la Reivindicación 1, en el que el líquido orgánico no miscible con agua está seleccionado entre el grupo formado por disolventes aromáticos, disolventes alifáticos, disolventes aromáticos alifáticos mezclados, disolventes clorados, combustibles para motores, combustibles de calefacción, aceites lubricantes, aceites vegetales y ésteres.		
25	4. Un método según la Reivindicación 1, en el que el aditivo es el derivado de quinizarina de la estructura indicada donde R es CH ₃ .		
30	5. Un método según la Reivindicación 1, donde el adi-		



400965

-37-



1 tivo es el derivado de quinizarina de la estructura indicada
donde R es C_2H_5 .

5 6. Un método según la Reivindicación 1, en el que el
aditivo es el derivado de quinizarina de la estructura indi-
cada donde R es C_3H_7 .

7. Un método según la Reivindicación 1, en el que el
aditivo es el derivado de quinizarina de la estructura indi-
cada donde R es C_4H_9 .

10 8. Un método según la Reivindicación 1, en el que el
aditivo es el derivado de quinizarina de la estructura indi-
cada donde R es C_5H_{11} .

9. Un método según la Reivindicación 1, en el que el
aditivo es el derivado de quinizarina de la estructura indi-
cada donde R es C_6H_{13} .

15 10. Un método según la Reivindicación 1, en el que el
aditivo es el derivado de quinizarina de la estructura indi-
cada donde R es C_7H_{15} .

20 11. Un método según la Reivindicación 1, en el que
el aditivo es el derivado de quinizarina de la estructura
indicada en el que R es C_8H_{17} .

12. Un método según la Reivindicación 1, en el que el
aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina.

25 13. Un método según la Reivindicación 1, en el que el
aditivo es el derivado de quinizarina de la estructura indi-
cada donde R es C_9H_{19} .

14. Un método según la Reivindicación 1, en el que el
aditivo es el derivado de quinizarina de la estructura indi-
cada donde R es $C_{12}H_{25}$.

15. Un método según la Reivindicación 1, en el que el
aditivo es el derivado de quinizarina de la estructura indi-

30



1 cada donde R es $C_{18}H_{37}$.

16. Un método según la Reivindicación 1, en el que el aditivo es el derivado de quinizarina de la estructura indicada donde R es furfurilo.

5 17. Un método según la Reivindicación 2, en el que el aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico polar soluble en agua es metanol conteniendo de 0 a 40 % en peso aproximadamente de agua y la base es hidróxido sódico.

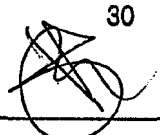
10 18. Un método según la Reivindicación 2, en el que el aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico polar soluble en agua es metanol conteniendo de 0 a 40 % en peso aproximadamente de agua y la base es un hidróxido de amonio cuaternario.

15 19. Un método según la Reivindicación 1, en el que el aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico polar soluble en agua es metanol conteniendo de 0 a 20 % en peso aproximadamente de agua y la base es hidróxido sódico.

20 20. Un método según la Reivindicación 1, en el que el aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico polar soluble en agua es metanol conteniendo de 0 a 40 % en peso aproximadamente de agua y la base es hidróxido potásico.

25 21. Un método según la Reivindicación 2, en el que el aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico polar soluble en agua es etanol conteniendo de 0 a 40 % aproximadamente de agua y la base es hidróxido sódico.

22. Un método según la Reivindicación 2, en el que el aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico



400965

- 39 -



1 co polar soluble en agua es etanol conteniendo de 0 a 40 %
en peso aproximadamente de agua y la base es hidróxido potásico.

5 23. Un método según la Reivindicación 2, en el que
el aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico polar soluble en agua es etanol conteniendo de 0 a 40 % en peso aproximadamente de agua y la base es un hidróxido de amonio cuaternario.

10 24. Un método según la Reivindicación 1, en el que el
aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico polar soluble en agua es dimetilformamida conteniendo de 10 a 75 % en peso aproximadamente de agua y la base es hidróxido sódico.

15 25. Un método según la Reivindicación 1, en el que el
aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico polar soluble en agua es dimetilformamida conteniendo de 10 a 75 % en peso aproximadamente de agua y la base es hidróxido potásico.

20 26. Un método según la Reivindicación 1, en el que el
aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico polar soluble en agua es dimetilformamida conteniendo de 0 a 75 % en peso de agua y la base es un hidróxido de amonio cuaternario.

25 27. Un método según la Reivindicación 1, en el que el
aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico polar soluble en agua es dimetilsulfóxido conteniendo de 10 a 50 % en peso aproximadamente de agua y la base es hidróxido sódico.

30 28. Un método según la Reivindicación , en el que el
aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico

400965

-40 -



1 co polar soluble en agua es dimetilsulfóxido conteniendo de
10 a 50 % en peso aproximadamente de agua y la base es hi-
dróxido potásico.

5 29. Un método según la Reivindicación 2, en el que el
aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgáni-
co polar soluble en agua es dimetilsulfóxido conteniendo de
0 a 75 % en peso aproximadamente de agua y la base es un hi-
dróxido de amonio cuaternario.

10 30. Un método según la Reivindicación 2, en el que el
aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgáni-
co polar soluble en agua es isopropanol conteniendo de 10 a
40 % en peso aproximadamente de agua y la base es hidróxido
sódico.

15 31. Un método según la Reivindicación 2, en el que el
aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgáni-
co polar soluble en agua es isopropanol conteniendo de 10 a
40 % en peso aproximadamente de agua y la base es hidróxido
potásico.

20 32. Un método según la Reivindicación 2, en el que el
aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgáni-
co polar soluble en agua es isopropanol conteniendo de 10 a
50 % en peso aproximadamente de agua y la base es un hidró-
xido de amonio cuaternario.

25 33. Un método según la Reivindicación 2, en el que el
aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgáni-
co polar soluble en agua es éter monoetílico de dietilengli-
col conteniendo de 10 a 50 % en peso aproximadamente de
agua y la base es hidróxido sódico.

34. Un método según la Reivindicación 2, en el que el
aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgáni-

~~30~~

400965

-41 -



1 co polar soluble en agua es éter monoetílico de dietilenglicol conteniendo de 10 a 50 % en peso aproximadamente de agua y la base es hidróxido potásico.

5 35. Un método según la Reivindicación 2, en el que el aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico polar soluble en agua es éter monoetílico de dietilenglicol conteniendo de 0 a 50 % en peso aproximadamente de agua y la base es un hidróxido de amonio cuaternario.

10 36. Un método según la Reivindicación 2, en el que el aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico polar soluble en agua es éter monoetílico de etilenglicol conteniendo de 10 a 50 % en peso aproximadamente de agua y la base es hidróxido sódico.

15 37. Un método según la Reivindicación 2, en el que el aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico polar soluble en agua es éter monoetílico de etilenglicol conteniendo de 10 a 50 % en peso aproximadamente de agua y la base es hidróxido potásico.

20 38. Un método según la Reivindicación 2, en el que el aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico polar soluble en agua es éter monoetílico de etilenglicol conteniendo de 10 a 50 % en peso aproximadamente de agua y la base es un hidróxido de amonio cuaternario.

25 39. Un método según la Reivindicación 2, en el que el aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico polar soluble en agua es acetona conteniendo de 10 a 50 % en peso aproximadamente de agua y la base es hidróxido sódico.

40. Un método según la Reivindicación 2, en el que el aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgánico

30

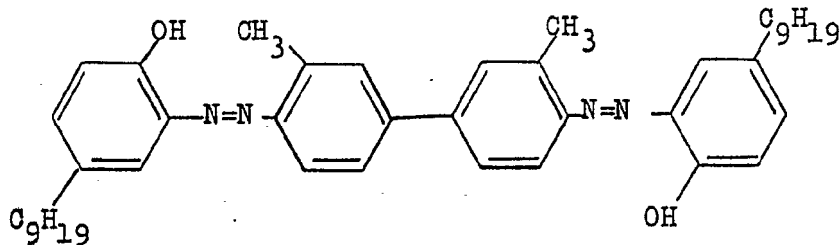


1 co polar soluble en agua es acetona conteniendo de 10 a 50 %
en peso aproximadamente de agua y la base es hidróxido potá-
sico.

5 41. Un método según la Reivindicación 2, en el que el
aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgáni-
co polar soluble en agua es acetona conteniendo de 0 a 50 %
en peso aproximadamente de agua y la base es un hidróxido
de amonio cuaternario.

10 42. Un método según la Reivindicación 1, en el que el
aditivo es 2-(2-etilhexil)quinizarina, el disolvente orgáni-
co polar soluble en agua es butanol conteniendo de 10 a 50 %
en peso aproximadamente de agua y la base es un hidróxido de
amonio cuaternario.

15 43. Un método según la Reivindicación 2, en el que el
aditivo es



20 el disolvente orgánico polar soluble en agua es metanol con-
teniendo de 0 a 40 % en peso aproximadamente de agua y la
base es hidróxido sódico.

25 44. Un método según la Reivindicación 43, en el que
la base es hidróxido potásico.

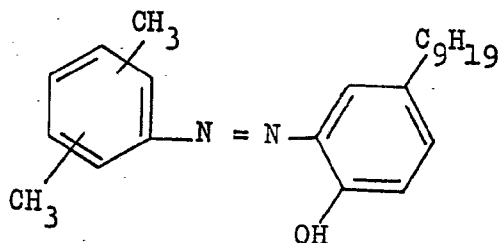
45. Un método según la Reivindicación 43, en el que
la base es un hidróxido de amonio cuaternario.

46. Un método según la Reivindicación 2, en el que el
aditivo es



400965

- 43 -

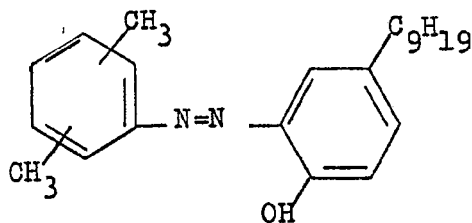


el disolvente orgánico polar soluble en agua es metanol con-
teniendo de 0 a 40 % en peso aproximadamente de agua y la
base es hidróxido sódico.

10 47.- Un método según la Reivindicación 46, en el
que la base es hidróxido potásico.

48.- Un método según la Reivindicación 46, en el
que la base es un hidróxido de amonio cuaternario.

y
(III)



20 49.- Un método según la reivindicación 1 en el
que dicho aditivo se encuentra a una concentración compren-
dida entre 0,2 y 50 partes por millón aproximadamente.

25 50.- Un método según la reivindicación 1 en el
que dicho aditivo se encuentra a una concentración compren-
dida entre 0,2 y 20 partes por millón aproximadamente.

30 51.- Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita
UN METODO PARA MARCAR CON UN ADITIVO UN LIQUIDO ORGANICO
NO MISCIBLE CON AGUA.

30

400965

- 44 -



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de cuarente y cuatro páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 20 de Marzo 1.972

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30