

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **88114751.6**

Int. Cl.4: **C10L 1/00 , C10L 1/22 , C10L 1/18**

Anmeldetag: **09.09.88**

Priorität: **18.09.87 DE 3731458**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.04.89 Patentblatt 89/16

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: **Hoffmann, Dietrich**
Am Hag 6
D-6701 Roedersheim-Gronau(DE)
Erfinder: **Senninger, Rudolf, Dr.**
Am Dorfzaun 10
D-6700 Ludwigshafen(DE)

Markiertes Mineralölprodukt und Verfahren zum Markieren von Mineralölprodukten.

Das markierte Mineralölprodukt enthält als Markierungsmittel mindestens einen Farbbildner.

In dem markierten Mineralölprodukt können die Farbbildner in einfacher Weise noch in Mengen von 0,5 ppm sicher nachgewiesen werden.

Das markierte Mineralölprodukt wird vorteilhafterweise durch Zugabe einer Lösung des Markierungsmittel zum Mineralölprodukt hergestellt.

EP 0 311 790 A1

Markiertes Mineralölprodukt und Verfahren zum Markieren von Mineralölprodukten

Mineralölprodukte werden häufig zur Kennzeichnung der Qualität, insbesondere zum Nachweis von gesetzeswidrig verwendeten steuerbegünstigten Mineralölprodukten gefärbt und markiert. Während der Farbstoff durch seine Farbe direkt erkennbar ist, ist das Markierungsmittel farblos. Dieses kann nur durch eine besondere Behandlung sichtbar gemacht werden, so daß Art und Menge an Markierungsmittel bestimmt werden können.

So wird z. B. in der Bundesrepublik Deutschland Heizöl nach § 15, Abs. 2 des Mineralsteuergesetzes und der Rechtsverordnung vom 09.11.1977 mit C.I. Solvent Red 19; C.I. Nr. 26050 oder einem Gemisch aus den Kupplungsprodukten von diazotiertem 4-Aminoazobenzol auf ein Gemisch aus 2-(2'-Ethylhexamino)-naphthalin und 2-Tridecylaminonaphthalin in Kombination mit Furfurol gekennzeichnet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein einfach anwendbares Verfahren zur Markierung von Mineralölprodukten bereitzustellen, wobei in den markierten Produkten das oder die Markierungsmittel einfach und sicher nachgewiesen werden können.

Die Erfindung betrifft ein markiertes Mineralölprodukt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Mineralölprodukt mindestens einen Farbbildner als Markierungsmittel enthält.

In dem erfindungsgemäß markierten Mineralölprodukt kann das Markierungsmittel noch in Konzentrationen von 0,5 ppm sicher nachgewiesen werden.

Das erfindungsgemäß markierte Mineralölprodukt enthält vorteilhafterweise mindestens ein Mehrfaches der noch nachweisbaren Menge an Farbbildner, d.h. zweckmäßigerweise etwa 1 ppm bis zu 100 ppm, insbesondere 1 bis 50 ppm.

Wird das so markierte Mineralölprodukt mit nicht oder anders gekennzeichnetem Produkt verschnitten, dann ist das erfindungsgemäße Markierungsmittel qualitativ und quantitativ nachweisbar.

Der Nachweis der als Markierungsmittel verwendeten Farbbildner erfolgt entweder durch Ausschütteln des Mineralölproduktes mit Naphthol-2 oder mit alkoholisch wäßriger Salzsäure oder auch durch Eintauchen eines ein saures Mittel enthaltenden Teststreifens in das zu prüfende Mineralölprodukt. Der Teststreifen kann z. B. durch Präpieren eines Streifens Filterpapier mit alkoholisch wäßriger Salzsäure hergestellt werden. Es können auch mit sauren Erden z. B. Montmorillonit, beschichtete saugfähige Papiere verwendet werden.

Unter Farbbildner werden Verbindungen verstanden, die farblos sind, jedoch in Kontakt mit sauren Verbindungen Farbstoffe bilden, bzw. Färbungen geben. Farbbildner sind aus der Herstellung von kohlefreien Durchschreibepapieren bekannt. Für diese Anwendung werden die Farbbildner meistens in Form einer in Mikrokapseln eingeschlossenen Lösung auf das Papier aufgebracht. Als Farbbildner kommen z. B. solche aus der Gruppe der Lactone, wie Kristallviolett-lacton, der Fluorane wie Fluoranlactone, Rhodaminlactone, Diazarhodaminlactone, der Phthalide, der Spirodipyrane wie Dibenzodipyrane oder Gemische dieser Verbindungen in Betracht. Hinsichtlich der Farbbildner sei auf die folgende Literatur hingewiesen:

DE-OS 16 71 545, 20 24 859, 21 30 845, 21 30 846, 21 55 987, 24 22 899, 22 43 483, 23 23 803, 24 24 935, 22 62 127, 22 02 315, 21 22 997, 21 55 997, 24 30 568, 25 09 793, 26 11 600, 31 14 968 und 33 37 387; JP-A-273/1977; GB-A-20 97 013 und EP-A-10 740.

Als Markierungsmittel sind Diazarhodaminlactone, z.B. die in den DE-OS 22 43 483 und 25 09 793 beschriebenen, wegen ihrer hohen Reaktionsfähigkeit und der hohen Farbstärke der mit Elektronacceptoren gebildeten Färbungen bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen markierten Mineralölprodukte werden vorteilhafterweise durch Zugabe von Lösungen der Farbbildner (Markierungsgemische) hergestellt, wobei das Markierungsgemisch in einer Menge zugegeben wird, daß die Mineralölprodukte den gewünschten Gehalt an Markierungsmittel (Farbbildner) enthalten.

Die Markierungsgemische enthalten den oder die Farbbildner in gelöster Form in einem für die vorgesehene Anwendung geeigneten Lösungsmittel, in dem der Farbbildner gut löslich sein sollte.

Für die Markierung von Mineralölprodukten sind als Lösungsmittel z. B. Toluol die Xylole, hochsiedende Aromaten wie Shellsol AB oder Solvesso und andere mit den Mineralölprodukten verträgliche Lösungsmittel wie Aceton oder Gemische davon gut geeignet.

Die Konzentration des Farbbildners in dem Markierungsgemisch wird so gewählt - daß eine stabile Stammlösung vorliegt und -, daß eine sichere Markierung durch Zudosieren des Markierungsgemisches zum Mineralölprodukt mit vorhandenen Dosiereinrichtungen erreicht wird.

Vorteilhafterweise liegen die Konzentrationen an Farbbildner in den Markierungsgemischen bei 1 bis 20 Gew.%, in der Regel bei 5 bis 15 Gew.%, je nachdem wie löslich der Farbbildner in dem Lösungsmittel ist.

Zur Markierung wird dem Mineralölprodukt soviel Gemisch zugegeben, daß das Produkt die angegebene

nen Mengen an Farbbildner enthält.

Die Erfindung soll durch die folgenden Ausführungsbeispiele zusätzlich erläutert werden. Die angegebenen Teile sind Gewichtsteile und die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

5

Beispiel 1

a) Zu 1000 Teilen Mineralöl werden 0,1 Teile des unter c) beschriebenen Markierungsgemischs gegeben und gemischt. Das markierte Mineralöl war farblos. Die Konzentration an Farbbildner beträgt 10 ppm. Ein in diese Lösung getauchter Papierstreifen, der mit alkoholisch-wässriger 10 %iger Salzsäure imprägniert ist, färbt sich intensiv rot.

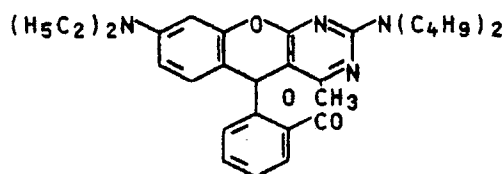
b) Das markierte Mineralöl von a) wurde mit dem 20fachen Volumen nicht markierten Mineralöls verdünnt, d. h. der Gehalt an Farbbildner beträgt jetzt 0,5 ppm.

Auch in diesem Gemisch ist der Farbbildner durch Färbung des oben angegebenen Teststreifens einwandfrei zu erkennen und nachzuweisen.

Bei noch geringeren Konzentrationen an Markierungsmittel, z.B. durch Verdünnen des nach a) erhaltenen markierten Mineralöls mit den 40-fachen Volumen nicht markierten Mineralöls, ist der Nachweis dadurch möglich, daß das zu prüfende Mineralöl mehrmals auf die gleiche Stelle des Teststreifens aufgetropft wird. Vorteilhafterweise verwendet man in diesem Fall als Teststreifen eine mit saurem Clay beschichtete Platte für die Dünnschichtchromatographie.

c) Markierungsgemisch

100 g Lacton der Formel



30

werden in 900 g Toluol unter Erwärmen gelöst und die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung filtriert. Man erhält eine farblose Lösung, deren Gehalt an Farbbildner 10 % beträgt.

Beispiele 2 bis ..

a) Erdöldestillat (Benzinschnitt) wurde mit den in der Tabelle angegebenen Farbbildner markiert. Es wurden jeweils soviel der nach c) hergestellten Lösung zugegeben, daß das Mineralölprodukt 5 ppm des Markierungsmittels enthielt.

b) Nachweis des Markierungsmittels im Mineralölprodukt (Benzin) 20 ml des markierten Produktes wurden in einer Flasche mit 2 g Silicagel versetzt und das Ganze geschüttelt. Spontan entsteht auf dem vorher farblosen Kieselgel eine intensive Färbung, die deutlich zu erkennen ist. Die Farbe ist abhängig von dem verwendeten Farbbildner.

Nach dem Absetzen des Silicagels ist der Farbeindruck und die Farbstärke deutlich intensiver. Nach dem Absetzen des Silicagels kann die Färbung mit einer Blindprobe verglichen werden.

Auf diese Weise kann die Färbung des Silicagels auch bei dunklen Mineralölprodukten sicher erkannt werden.

c) Das zur Markierung verwendete Markierungsgemisch wurde durch Lösen von 1 g der in der Tabelle Spalte 1 genannten Farbbildner (Markierungsmittel) in 9 g Toluol hergestellt (10%ige Lösung).

50

55

Beisp.	Markierungsmittel	Färbung auf dem Kieselgel
2	2,6-Diphenyl-4-(4'-N,N-dimethylaminophenyl)-pyridin	gelb
3	Farbbildner aus Beispiel 1c)	rot
4	Kristallviolettakton (KVL)	violett
5	2,6-Di(4'-chlorphenyl)-4-(4''-N,N-dimethylaminophenyl)-pyridin	gelb
6	3-i-Propyl-7-dibenzylamino-2,2'-spirodi-(2H-1-benzopyran)	blau
7	3'-Phenyl-7-dibenzylamino-2,2'-spirodi-(2H-1-benzopyran)	violett
8	6'-(N,N-Diethylamino)-2'-N,N-dibenzylamino-spiro-[isobenzofuran]-1(3H), 9'-[9H]xanthen-3-on	schwarz

Beisp.	Markierungsmittel aus	Färbung auf Kieselgel
9	DE-A-2 243 483, Beisp.	rot
10	DE-A-2 227 597, Beisp. 10	gelb
11	DE-A-2 001 864, Beisp. 3	schwarz
12	DE-A-2 257 711, Beisp. 1	rot
13	DE-A-2 444 297, Beisp. 1	schwarz
14	DE-A-2 747 526, Beisp. 4	grün
15	DE-A-2 424 935, Beisp. 12	schwarz
16	DE-A-2 424 935, Beisp. 1	schwarz
17	DE-A-1 768 862	gelborange
18	DE-A-2 262 127	schwarz

Ansprüche

1. Markiertes Mineralölprodukt, dadurch gekennzeichnet, daß dieses als Markierungsmittel mindestens einen Farbbildner enthält.
2. Markiertes Mineralölgemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses als Markierungsmittel mindestens einen Farbbildner aus der Gruppe der Fluorane, der Phthalide, der Spirodipyrane, der Lactone oder ein Gemisch davon enthält.
3. Markiertes Mineralölprodukt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieses als Markierungsmittel ein oder mehrere Diazarhodaminlactone enthält.
4. Markiertes Mineralölprodukt gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 1 bis 100 ppm, bezogen auf das Mineralölprodukt, an Farbbildner.
5. Verfahren zur Markierung von Mineralölprodukt durch Zugabe des Markierungsmittels in Form einer Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung als Markierungsmittel mindestens einen Farbbildner enthält.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung mindestens einen Farbbildner aus der Gruppe der Fluorane, der Phthalide, der Spirodipyrane, der Lactone oder ein Gemisch davon enthält.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung mindestens eine oder mehrere Diazarhodaminlactone enthält.
8. Verfahren gemäß Anspruch 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung 1 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Lösung, an Farbbildner enthält.
9. Verfahren gemäß Anspruch 5, 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die Farbbildner in Toluol, Xylol, hochsiedenden Aromaten oder Gemischen davon gelöst sind.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	GB-A- 361 310 (FERGUSON) * Insgesamt *	1,2,4-6	C 10 L 1/00
Y	---	8,9	C 10 L 1/22
D,Y	FR-A-2 230 632 (SHIN NISSO KAKO CO. LTD) * Seite 1, Zeilen 31-38; Seite 2, Zeilen 4-13; Seite 5, Zeilen 19-25, Zeile 36 - Seite 6, Zeile 2 *	8,9	C 10 L 1/18
X	US-A-2 046 365 (CASSIDY et al.) * Insgesamt *	1,4,5,8	
X	US-A-2 063 575 (ADAMS) * Insgesamt *	1,2,4-6,8	
X	GB-A- 357 179 (PATENT FUELS & COLOR CORP.) * Insgesamt *	1,2,4-6,8	
Y	---	3,7,9	
D,Y	FR-A-2 197 886 (BASF AG) * Insgesamt *	3,7,9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
X	GB-A- 424 205 (ORELUP) * Insgesamt *	1,2,4-6,8	C 10 L C 10 M
X	US-A-2 392 620 (SPARKS) * Insgesamt *	1,2,4-6,8	
X	US-A-1 914 509 (JAEGER) * Insgesamt *	1,2,4	
Y	---	5,6,8,9	
	---	-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-02-1989	Prüfer DE LA MORINERIE B.M.S.B.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	GB-A- 447 469 (WILMOT AND CASSIDY, INC.) * Insgesamt * ---	1,2,4	
D,Y	FR-A-2 369 099 (CIBA-GEIGY AG) * Seite 7, Zeilen 15-39; Seite 9, Zeilen 1-19 * ---	5,6,8,9	
X	EP-A-0 077 552 (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO.) * Insgesamt * ---	1,4,5,8,9	
D,A	EP-A-0 010 740 (BASF AG) * Seiten 1-3 * -----	2,6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-02-1989	Prüfer DE LA MORINERIE B.M.S.B.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</div> <div><div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</div><div>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div></div>			