



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 438 734 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90124652.0**

(51) Int. Cl.⁵: **C10L 1/00**

(22) Anmeldetag: **19.12.90**

(30) Priorität: **22.01.90 DE 4001662**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.07.91 Patentblatt 91/31

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL

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

(72) Erfinder: **Riedel, Guenther, Dr.**
Gerbodoweg 15
W-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: **Vamvakaris, Christos, Dr.**
Riedweg 6
W-6701 Kallstadt(DE)

(54) **Markierte Mineralöle sowie Verfahren zum Markieren von Mineralölen mittels basischer Farbstoffe.**

(57) Markierte Mineralöle, enthaltend basische Farbstoffe, die mindestens zwei, gegebenenfalls substituierte Aminogruppen, aufweisen und die bei Zusatz einer Protonsäure und gegebenenfalls eines Metallhalogenids eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums und eine Erhöhung der Extinktion erfahren, sowie Verfahren zum Markieren von Mineralölen mittels basischer Farbstoffe.

EP 0 438 734 A1

MARKIERTE MINERALÖLE SOWIE VERFAHREN ZUM MARKIEREN VON MINERALÖLEN MITTELS BASISCHER FARBSTOFFE

Die vorliegende Erfindung betrifft markierte Mineralöle, enthaltend als Markiersubstanzen basische Farbstoffe, die mindestens zwei, gegebenenfalls substituierte, Aminogruppen aufweisen und die bei Zusatz einer Protonsäure und gegebenenfalls eines Halogenids der Metalle Zink, Aluminium oder Zinn eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums und eine Erhöhung der Extinktion erfahren, sowie ein Verfahren zum Markieren von Mineralölen mittels basischer Farbstoffe, in dem als Markiersubstanzen die oben näher bezeichneten basischen Farbstoffe verwendet werden.

Aus der DE-A-2 129 590 sind Azofarbstoffe bekannt, deren Diazokomponente und Kupplungskomponente aus der Anilinreihe stammen. Der Rest der Kupplungskomponente trägt dabei eine Hydroxyalkylgruppe, die acetalisiert ist. Diese Komponenten eignen sich gemäß der EP-A-256 460 zusammen mit öllöslichen Farbstoffen zum Markieren von Mineralölen. Bei der Nachweisreaktion wird acetalisierter Farbstoff mit wäßriger Mineralsäure extrahiert, wobei sich die wäßrige Phase anfärbt. Nachteilig ist hierbei, daß vom acetalisierten Farbstoff ausgegangen werden muß, dessen Herstellung eine zusätzliche Verfahrensstufe erfordert.

In der EP-A-311 790 wird beschrieben, daß man Mineralölprodukte mittels Farbbildner markieren kann. Farbbildner sind dabei farblose Verbindungen, beispielsweise aus der Klasse der Lactone, wie Kristallviolett-lacton, Fluoranlactone oder Rhodaminlactone. Diese ergeben dann mittels Säuren eine Farbreaktion.

Die ältere EP-Anmeldung Nr. 90 117 781.6 beschreibt öllösliche Azofarbstoffe auf Anilinbasis, die ebenfalls zum Markieren von Mineralölen verwendet werden können.

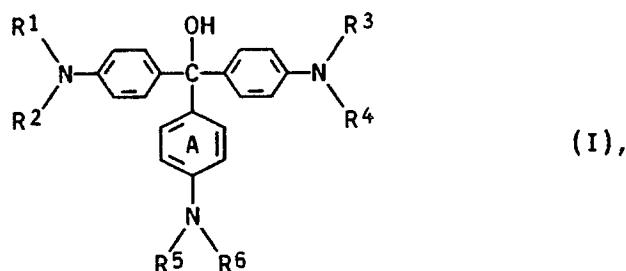
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein neues Verfahren zum Markieren von Mineralölen bereitzustellen, wobei basische Farbstoffe als Markiersubstanzen verwendet werden sollten. Außerdem sollten in den markierten Mineralölen die Markiersubstanzen einfach und sicher nachgewiesen werden können.

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten, durch basische Farbstoffe markierten Mineralöle gefunden.

Geeignete basische Farbstoffe, die in den erfindungsgemäß markierten Mineralölen als Markiersubstanzen zur Anwendung kommen können, stammen beispielsweise aus der Klasse der Triarylmethanfarbstoffe, der Xanthenfarbstoffe, der Azofarbstoffe oder der Anthrachinonfarbstoffe.

Im erfindungsgemäßen Sinn gehören dabei zu den Farbstoffen aus der Klasse der Triarylmethanfarbstoffe und der Xanthenfarbstoffe auch deren unmittelbare Vorstufen, d.h. im Falle der Triarylmethanfarbstoffe, die Carbinolverbindungen und im Falle der Xanthenfarbstoffe, diejenigen Verbindungen, bei denen der Lactonring geöffnet ist, die aber noch über die Hydroxygruppe verfügen.

Triarylmethanfarbstoffe, die erfindungsgemäß als Markiersubstanzen zur Anwendung kommen können, gehorchen beispielsweise der Formel I

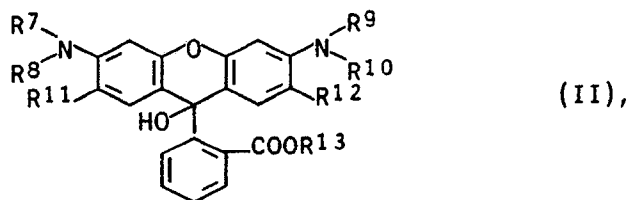


in der
die Reste
R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, das gegebenenfalls durch Hydroxy substituiert ist und durch 1 oder 2 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder Phenyl bedeuten und
der Ring
A benzoanelliert und/oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann.

Im vorliegenden Fall sind die Triarylmethanfarbstoffe I in Form der Carbinolverbindung dargestellt. Wie bereits oben näher ausgeführt, sind dabei selbstverständlich auch die entsprechenden kationischen Farb-

stoffe umfaßt, bei denen die Hydroxygruppe abgespalten ist.

Xanthenfarbstoffe, die erfindungsgemäß als Markiersubstanzen zur Anwendung kommen können, gehören beispielsweise der Formel II

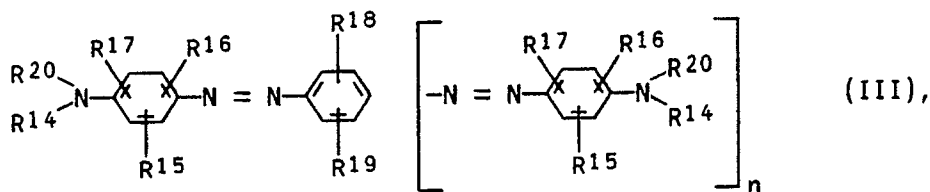


in der

15 R⁷ und R⁹ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils C₁-C₄-Alkyl und R⁸, R¹⁰, R¹¹, R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

Im vorliegenden Fall sind die xanthenfarbstoffe II in Form der geöffneten Lactonverbindung dargestellt, die noch über die Hydroxygruppe verfügt. Wie bereits oben näher ausgeführt, sind dabei selbstverständlich auch die entsprechenden basischen Farbstoffe umfaßt, bei denen die Hydroxygruppe abgespalten ist.

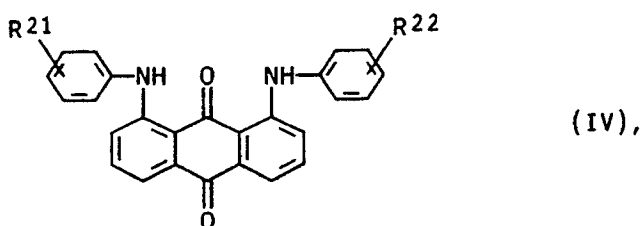
Azofarbstoffe, die erfindungsgemäß als Markiersubstanzen zur Anwendung kommen können, gehorchen beispielsweise der Formel III



in der

35 n
0 oder 1,
R¹⁴ und R²⁰
gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl, das gegebenenfalls durch Hydroxy substituiert ist und durch 1 oder 2 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, R¹⁵ und R¹⁸
40 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder den Rest NR¹³R¹⁴, worin R¹³ und R¹⁴ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, und R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁹
gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

45 Anthrachinonfarbstoffe, die erfindungsgemäß als Markiersubstanzen zur Anwendung kommen können, gehorchen beispielsweise der Formel IV



in der

R²¹ und R²²

gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen bedeuten.

Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ und R²⁰ sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl oder sec-Butyl.

5 Reste R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R¹³ und R¹⁴ sind weiterhin z.B. Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 2-Methylhexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 3-Hydroxyprop-2-yl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2-, 3- oder 4-Hydroxybutyl, 1-Hydroxybut-2-yl, 3-Hydroxybut-2-yl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2-
10 oder 4-Propoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 5-Hydroxy-3-oxapentyl, 2,5-Diethyl-5-hydroxy-3-oxapentyl oder 8-Hydroxy-3,6-dioxaoctyl.

Reste R¹⁹ und R²⁰ sind weiterhin z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Fluor, Chlor oder Brom.

Vorzugsweise verwendet man als Markiersubstanzen basische Farbstoffe aus der Klasse der Triarylmetanfarbstoffe, der xanthenfarbstoffe oder der Azofarbstoffe.

Insbesondere verwendet man als Markiersubstanzen basische Farbstoffe der Formel I, II oder III.

Ganz besonders hervorzuheben sind Mineralöle, die als Markiersubstanzen basische Farbstoffe der Formel I enthalten, worin R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, R⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl, und R⁶ C₁-C₄-
20 Alkyl oder Phenyl, insbesondere Methyl oder Phenyl, bedeuten und der Ring A benzoanelliert sein kann.

Ganz besonders hervorzuheben sind weiterhin Mineralöle, die als Markiersubstanzen basische Farbstoffe der Formel II enthalten, worin R⁷ und R⁹ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, und R⁸, R¹⁰, R¹¹, R¹² und R¹³ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten.

25 Ganz besonders hervorzuheben sind weiterhin Mineralöle, die als Markiersubstanzen basische Farbstoffe der Formel III enthalten, worin n 0 oder 1 und R¹⁴ und R²⁰ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Wasserstoff, bedeuten und R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ und R¹⁹ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommenden basischen Farbstoffe weisen eine
30 gute Löslichkeit in Mineralölen auf.

Unter Mineralölen im erfindungsgemäßen Sinn sind beispielsweise Treibstoffe, wie Benzin, Kerosin oder Dieselöl, oder Öle, wie Heizöl oder Motorenöl, zu verstehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zum Markieren von Mineralölen, bei denen gleichzeitig eine Kennzeichnung gefordert wird, z.B. aus steuerlichen Gründen. Um die Kosten der
35 Kennzeichnung gering zu halten, strebt man an, für die Färbung möglichst ausgiebige Farbstoffe zu verwenden. Jedoch sind selbst sogenannte farbstarke Farbstoffe in hoher Verdünnung in Mineralölen rein visuell nicht mehr wahrnehmbar.

Das neue Verfahren bietet nun den Vorteil, daß die darin zur Anwendung kommenden Farbstoffe neben ihrem Farbstoffcharakter auch noch als Kennzeichnungssubstanz geeignet sind, da sie bei Zusatz einer
40 Protonsäure und gegebenenfalls eines Halogenids der Metalle Zink, Aluminium oder Zinn eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums und eine Erhöhung der Extinktion erfahren.

Geeignete Protonsäuren für das erfindungsgemäße Verfahren sind insbesondere sogenannte starke Säuren, d.h. Protonsäuren deren pK_a-Wert $\leq 3,5$ ist. Als solche Säuren kommen beispielsweise anorganische oder organische Säuren, wie Perchlorsäure, Iodwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Flußsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Benzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Methansulfonsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure oder Bromessigsäure
45 in Betracht.

Besonders hervorzuheben sind anorganische Säuren, wobei Salzsäure oder Schwefelsäure besondere Bedeutung zukommt.

50 Geeignete Halogenide der Metalle Zink, Aluminium oder Zinn sind z.B. Zinkchlorid, Zinkbromid, Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid oder Zinntetrachlorid.

Besonders hervorzuheben ist Zinkchlorid.

Zum Markieren von Mineralöl werden die basischen Farbstoffe im allgemeinen in Form von Lösungen angewandt. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise Benzylalkohol, Phenylethanol,
55 Diethylenglykolmonoethyl- oder -monophenylether. Diese Lösungen werden zum Mineralöl gegeben. Der Gehalt an basischem Farbstoff im markierten Mineralöl beträgt dabei in der Regel 10 bis 100 ppm. Das erfindungsgemäße Verfahren kann dabei auch mit solchen Mineralölen durchgeführt werden, die weitere öllösliche Farbstoffe enthalten.

Bei den erfindungsgemäßen markierten Mineralölen gelingt der Nachweis der Markierungssubstanzen sehr einfach, selbst wenn sie nur in einer Konzentration von ungefähr 0,1 ppm vorliegen.

Wie oben bereits ausgeführt, erfährt der basische Farbstoff bei Zusatz der Protonsäure und gegebenenfalls des Metallhalogenids zum markierten Mineralöl eine bathochrome Verschiebung seines Absorptionsmaximums unter gleichzeitiger Erhöhung der Extinktion. Dies äußert sich in einem Farbumschlag unter gleichzeitiger Vertiefung der Farbe.

Es genügt in der Regel, eine Menge von ungefähr 20 ml des erfindungsgemäß markierten Mineralöls mit 10 ml einer wäßrigen Lösung einer Protonsäure, gegebenenfalls unter Zusatz des Metallhalogenids, und gegebenenfalls in Mischung mit einem Alkohol, z.B. Ethanol, Propanol oder 1-Methoxypropan-2-ol auszusütteln, um diese Farbreaktion zu erhalten. Es ist auch möglich, eine wäßrige Lösung des Metallhalogenids alleine zu benutzen, da diese ebenfalls sauer reagiert. Auch hier ist der Zusatz eines Alkohols möglich.

Die Konzentration der Protonsäure in wäßriger Lösung beträgt dabei in der Regel 5 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.%. Die Konzentration an Metallhalogenid liegt im allgemeinen bei 10 bis 20 Gew.-%.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Allgemeine Vorschrift

Das Mineralöl wird mit einer 25 gew.-%igen Lösung des basischen Farbstoffs in Benzylalkohol versetzt. Der Zusatz an Farbstoff zum Mineralöl beträgt 20 ppm.

20 ml des zu prüfenden Mineralöls werden mit 10 ml Nachweisreagenz kräftig geschüttelt. Dabei färbt sich die untere, wäßrige Phase deutlich erkennbar. Nach kurzem Stehen, wenn sich beide Phasen getrennt haben, kann man die gefärbte Schicht farbmetrisch gegen eine Lösung bekannter Konzentration vergleichen und so den Farbstoffgehalt quantitativ ermitteln. Auf diese Weise läßt sich auch noch eine Vermischung des markierten Mineralöls mit der 20-fachen Menge an unmarkiertem Mineralöl einwandfrei nachweisen.

In den folgenden Beispielen gelten jeweils die nachstehend aufgeführten Begriffe:

Farbstoff Nr:

- 1 C.I. Basic Orange (11270) in Form der Farbstoffbase
- 2 C.I. Basic Red 1 (45160) in Form der Farbstoffbase (Hydroxyverbindung)
- 3 C.I. Basic Violet 10 (45170) in Form der Farbstoffbase (Hydroxyverbindung)
- 4 C.I. Solvent Violet 8 (42535:1)
- 5 C.I. Solvent Blue 4 (44045:1) in Form der Farbstoffbase
- 6 C.I. Solvent Blue 2 (42563:1) in Form der Farbstoffbase

Nachweisreagenz:

- A 10 gew.-%ige Salzsäure
- B 25 gew.-%ige wäßrige Schwefelsäure
- C 10 gew.-%ige wäßrige Zinkchloridlösung
- D Mischung aus A und 1-Methoxypropan-2-ol (1:1 v/v)
- E Mischung aus B und 1-Methoxypropan-2-ol (1:1 v/v)
- F Mischung aus C und 1-Methoxypropan-2-ol (1:1 v/v)

Mineralöl:

- | | |
|----------------------------------|----|
| unverbleiter Vergasertreibstoff: | Vt |
| Flugzeugbenzin : | Fb |
| Dieseltreibstoff : | Dt |

	Beispiel Nr.	Mineralöl	Farbstoff Nr.	Nachweis- reagenz	Farbe, die bei der Nachweisreaktion auftritt
5	1	Vt	1	A	orange
	2	Vt	2	A	orange
	3	Vt	3	A	hellrot
10	4	Fb	1	B	orange
	5	Vt	2	B	orange bis rot
	6	Fb	3	B	orange
	7	Dt	3	C	rosa
15	8	Dt	1	D	orange
	9	Dt	1	E	orange
	10	Dt	1	F	orange
	11	Fb	2	D	rot
20	12	Fb	2	E	rot
	13	Fb	2	F	rot
	14	Vt	3	D	rosa
	15	Vt	3	E	rosa
25	16	Vt	3	F	rosa
	17	Vt	5	D	blau
	18	Vt	5	E	blau
	19	Vt	5	F	blau
30	20	Dt	6	D	blau
	21	Dt	6	E	blau
	22	Dt	6	F	blau
	23	Vt	4	D	blau
35					

Patentansprüche

- 40 1. Markierte Mineralöle, enthaltend als Markiersubstanzen basische Farbstoffe, die mindestens zwei, gegebenenfalls substituierte, Aminogruppen aufweisen und die bei Zusatz einer Protonsäure und gegebenenfalls eines Halogenids der Metalle Zink, Aluminium oder Zinn eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums und eine Erhöhung der Extinktion erfahren.
- 45 2. Markierte Mineralöle nach Anspruch 1, enthaltend als Markiersubstanzen basische Farbstoffe aus der Klasse der Triarylmethanfarbstoffe, der xanthenfarbstoffe oder der Azofarbstoffe.
3. Verfahren zum Markieren von Mineralölen mittels basischer Farbstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß man als Markiersubstanzen solche basische Farbstoffe verwendet, die mindestens zwei, gegebenenfalls substituierte, Aminogruppen aufweisen und die bei Zusatz einer Protonsäure und gegebenenfalls eines Halogenids der Metalle Zink, Aluminium oder Zinn eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums und eine Erhöhung der Extinktion erfahren.
- 50 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Markiersubstanzen basische Farbstoffe aus der Klasse der Triarylmethanfarbstoffe, der Xanthenfarbstoffe oder der Azofarbstoffe verwendet.
- 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 4652

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-2 046 365 (CASSIDY et al.) * Insgesamt * - - - -	1-4	C 10 L 1/00
D,X	EP-A-0 311 790 (BASF) * Insgesamt * - - - -	1-4	
X	FR-A-6 981 52 (PATENT FUELS & COLOR CORP.) * Insgesamt * - - - -	1-4	
X	DE-A-3 815 605 (FLATH) * Patentansprüche; Seite 15, Zeile 62 - Seite 16, Zeile 20 * - - - -	1-4	
X	EP-A-0 042 486 (BASF) * Patentansprüche * - - - -	1-4	
X	FR-A-2 039 344 (WILLIAMS) * Patentansprüche * - - - -	1-4	
X	GB-A-3 613 10 (FERGUSON) * Insgesamt * - - - -	1,3	
D,A	EP-A-0 256 460 (BASF) * Insgesamt * - - - - -	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 10 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		22 April 91	
		Prüfer	
		DE LA MORINERIE B.M.	
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 anderen Gründen angeführtes Dokument			
&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			