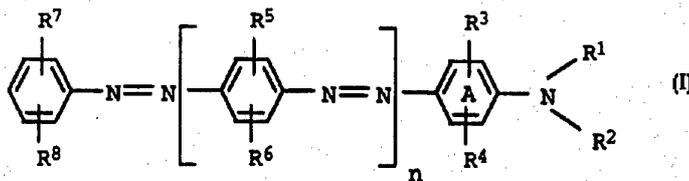



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C10L 1/00, C10M 171/00, C10L 1/22, C09B 31/053, 29/095, 29/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/17483 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 1995 (29.06.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/04091 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. December 1994 (09.12.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 43 823.7 22. December 1993 (22.12.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZEIDLER, Georg [DE/DE]; Mutterstadter Strasse 7, D-67125 Dannstadt-Schauernheim (DE). SCHOLZ, Gerhard [DE/DE]; Ludwigstrasse 83, D-67059 Ludwigshafen (DE). KRÄH, Claudia [DE/DE]; Ruchheimer Strasse 1, D-67112 Mutterstadt (DE). BECK, Karin, Heidrun [DE/DE]; Dackenheim Strasse 3, D-67067 Ludwigshafen (DE). MAYER, Udo [DE/DE]; Max-Slevogt-Strasse 27, D-67227 Frankenthal (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

(54) Title: USE OF AZO DYES FOR MARKING HYDROCARBONS AND NOVEL AZO DYES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON AZOFARBSTOFFEN ZUM MARKIEREN VON KOHLENWASSERSTOFFEN SOWIE NEUE AZOFARBSTOFFE



(57) Abstract

The use of azo dyes of the formula (I) in which ring A can be benzoanellised, n is 0 or 1, R¹ is hydrogen or possibly substituted C₁-C₅ Alkyl, R² is possibly substituted C₁-C₁₅ alkyl, R³, R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ are hydrogen, C₁-C₁₅ alkyl or C₁-C₁₅ alkoxy, and R⁸ is hydrogen, C₁-C₁₅ alkyl, C₁-C₁₅ alkoxy, cyano, nitro or a carboxyl radical which may be esterified, as pH-dependent markers for hydrocarbons, hydrocarbons containing said azo dyes, a process for detecting said azo dyes in hydrocarbons and novel azo dyes.

(57) Zusammenfassung

Verwendung von Azofarbstoffen der Formel (I), in der der Ring A benzoanelliert sein kann, n 0 oder 1, R¹ Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₅-Alkyl, R² gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₅-Alkyl, R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl oder C₁-C₁₅-Alkoxy und R⁸ Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl, C₁-C₁₅-Alkoxy, Cyano, Nitro oder einen Carboxylrest, der gegebenenfalls verestert ist, bedeuten, als pH-Wert-abhängige Markierungsmittel für Kohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe, enthaltend die obengenannten Azofarbstoffe, ein Verfahren zum Nachweis dieser Azofarbstoffe in Kohlenwasserstoffen sowie neue Azofarbstoffe.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

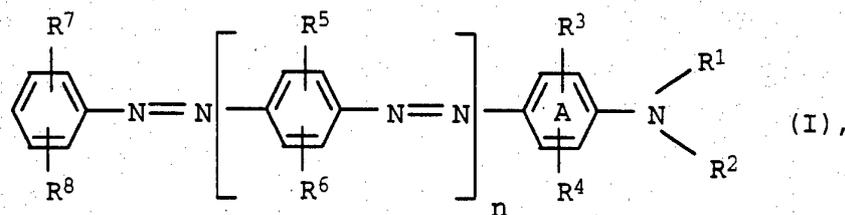
Verwendung von Azofarbstoffen zum Markieren von Kohlenwasserstoffen sowie neue Azofarbstoffe

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Azofarbstoffen der Formel I

10

15



in der
der Ring A benzoanelliert sein kann,

20

n 0 oder 1,

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₁₅-Alkyl, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,

25

R² C₁-C₁₅-Alkyl, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder einen Rest der Formel L-NX¹X², worin L für C₂-C₈-Alkylen und X¹ und X² unabhängig voneinander jeweils für C₁-C₆-Alkyl oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der noch ein Sauerstoffatom im Ring enthalten kann, stehen,

30

R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl oder C₁-C₁₅-Alkoxy und

35

R⁸ Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl, C₁-C₁₅-Alkoxy, Cyano, Nitro oder einen Rest der Formel COOX³, worin X³ für Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder für einen Rest der Formel L-NX¹X² steht, worin L, X¹ und X² jeweils die obengenannten Bedeutung besitzen, bedeuten,

40

45

2

als pH-Wert-abhängige Markierungsmittel für Kohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe, enthaltend die obengenannten Azofarbstoffe, ein Verfahren zum Nachweis dieser Azofarbstoffe in Kohlenwasserstoffen sowie neue Azofarbstoffe.

5

Aus der US-A 5 145 573, US-A-5 182 372 sowie der EP-A-499 845 sind bereits Azofarbstoffe bekannt, die als Markierungsmittel für Mineralöle dienen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die dort beschriebenen Farbstoffe eine ungenügende Verdünnbarkeit in Kohlenwasserstoffen aufweisen.

In der US-A-4 009 008 wird weiterhin ein Verfahren zum Markieren von Mineralölen mittels Disazofarbstoffen beschrieben, bei dem man den dem Mineralöl zugesetzten Farbstoff sichtbar macht, indem man dem markierten Mineralöl ein Adsorptionsmittel zusetzt, das andere farbige Bestandteile des Mineralöls bindet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Mittel zum Markieren von Kohlenwasserstoffen bereitzustellen. Die neuen Mittel sollten leicht zugänglich und gut in Kohlenwasserstoffen löslich sein. Außerdem sollten sie in einfacher Weise nachgewiesen werden können. Dabei sollten selbst noch sehr kleine Mengen an Markierstoff durch eine starke Farbreaktion sichtbar gemacht werden können.

25

Demgemäß wurde gefunden, daß sich die eingangs näher bezeichneten Azofarbstoffe der Formel I vorteilhaft als pH-Wert-abhängige Markierungsmittel für Kohlenwasserstoffe eignen.

30 Alle in den hier genannten Formeln auftretenden Alkyl- und Alkylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Wenn X^1 und X^2 zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der noch ein Sauerstoffatom im Ring enthalten kann, bedeuten, so können dafür z.B. Pyrrolidinyl, Piperidinyl oder Morpholinyl in Betracht kommen.

Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , X^1 , X^2 und X^3 sind z.B.

40 Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl oder 2-Methylpentyl.

Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und X^3 sind weiterhin z.B.

45 Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, 3,5,5,7-Tetramethylnonyl, Isotridecyl, Tetradecyl oder Pentadecyl (die obigen Bezeichnungen

3

Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 285).

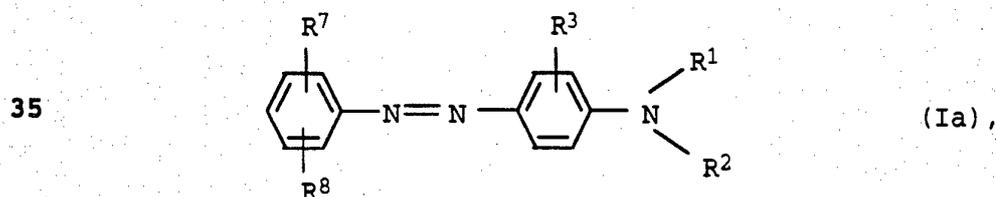
Reste R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 sind weiterhin z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert-Pentyloxy, Hexyloxy, 2-Methylpentyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Isooctyloxy, Nonyloxy, Isononyloxy, Decyloxy, Isodecyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy, 3,5,5,7-Tetramethylnonyloxy, Isotridecyloxy, Tetradecyloxy oder Pentadecyloxy.

15 Reste L sind z.B. $(CH_2)_2$, $(CH_2)_3$, $(CH_2)_4$, $(CH_2)_5$, $(CH_2)_6$, $(CH_2)_7$, $(CH_2)_8$, $CH(CH_3)CH_2$ oder $CH(CH_3)CH(CH_3)$.

Reste R^1 , R^2 und X^3 sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxyoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 4,7-Dioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9-Trioxadodecyl, 4,7,10-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl oder 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl.

Bevorzugt werden Azofarbstoffe der Formel Ia

30



40 in der

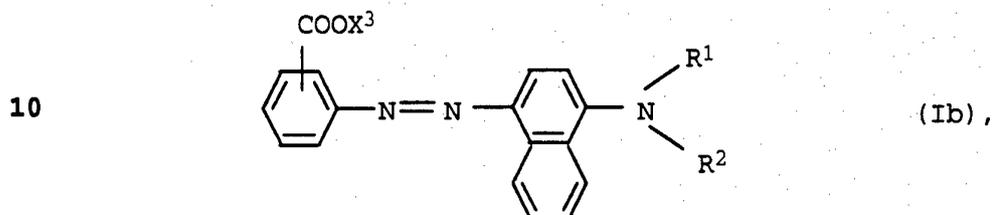
R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_{15} -Alkyl, und

R^2 und R^3 unabhängig voneinander jeweils C_1 - C_{15} -Alkyl bedeuten
45 und

4

R⁷ und R⁸ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen,
zum Markieren von Kohlenwasserstoffen verwendet.

5 Weiterhin bevorzugt werden Azofarbstoffe der Formel Ib



15
in der

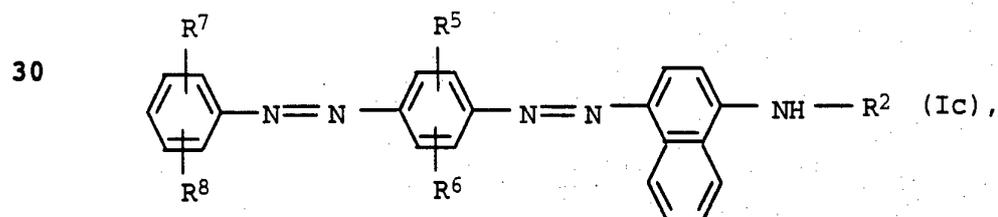
R¹ Wasserstoff oder C₁-C₁₅-Alkyl und

20 R² C₁-C₁₅-Alkyl bedeuten und

X³ die obengenannte Bedeutung besitzt,

zum Markieren von Kohlenwasserstoffen verwendet.

25 Weiterhin bevorzugt werden Azofarbstoffe der Formel Ic



35
in der

R² C₁-C₁₅-Alkyl bedeutet und

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, zum
Markieren von Kohlenwasserstoffen verwendet.

40 Besonders bevorzugt werden Azofarbstoffe der Formel Ia, in der R¹
und R² unabhängig voneinander jeweils C₁-C₁₃-Alkyl, R³ Methyl, R⁷
Wasserstoff und R⁸ einen Rest der Formel COOX³ bedeuten, worin X³
für C₁-C₁₃-Alkyl steht, zum Markieren von Kohlenwasserstoffen

45 verwendet.

5

Besonders bevorzugt werden weiterhin Azofarbstoffe der Formel Ic, in der R^2 C₁-C₁₃-Alkyl, R^5 und R^7 jeweils Methyl und R^6 und R^8 jeweils Wasserstoff bedeuten, zum Markieren von Kohlenwasserstoffen verwendet.

5

Einige der Farbstoffe der Formel I sind bekannt und z.B. in der GB-A-953 719, US-A-3 218 309 oder US-A-4 037 007 beschrieben.

Als pH-Wert-abhängige Markierungsmittel im erfindungsgemäßen Sinn sind solche Azofarbstoffe der Formel I zu verstehen, die unter Einwirkung einer Protonsäure, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Halogenids der Metalle Zink, Aluminium oder Zinn, eine Farbreaktion, d.h. einen Farbumschlag, einhergehend mit einer Farbvertiefung, ergeben.

15

Unter Markierung im erfindungsgemäßen Sinn ist ein Zusatz der Azofarbstoffe der Formel I in solcher Konzentration zu Kohlenwasserstoffen zu verstehen, daß die Kohlenwasserstoffe dadurch für das menschliche Auge entweder überhaupt nicht oder nur wenig sichtbar angefärbt sind, wobei jedoch die Farbstoffe der Formel I durch die hier näher beschriebenen Nachweismethoden leicht und deutlich sichtbar detektierbar sind.

20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Kohlenwasserstoffe, enthaltend einen oder mehrere der Azofarbstoffe der Formel I.

25

Unter Kohlenwasserstoffen im erfindungsgemäßen Sinn sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe zu verstehen, die unter Normalbedingungen in flüssigem Aggregatzustand vorliegen. Dies sind insbesondere Mineralöle, beispielsweise Treibstoffe, wie Benzin, Kerosin oder Dieselöl, oder Öle, wie Heizöl oder Motorenöl.

30

Die Azofarbstoffe der Formel I eignen sich insbesondere zum Markieren von Mineralölen, bei denen eine Kennzeichnung gefordert wird, z.B. aus steuerlichen Gründen. Um die Kosten der Kennzeichnung gering zu halten, strebt man dabei an, für die Markierung möglichst geringe Mengen an Markierungsmittel anzuwenden.

35

Zum Markieren von Kohlenwasserstoffen werden die Azofarbstoffe der Formel I entweder in Substanz oder in Form von Lösungen angewandt. Als Lösungsmittel eignen sich organische Lösungsmittel. Vorzugsweise kommen aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Dodecylbenzol, Diisopropylnaphthalin oder ein Gemisch höherer Aromaten, das unter dem Namen Shellsol® AB (Fa. Shell) handelsüblich ist, zur Anwendung. Um eine hohe Viskosität der resul-

40

45

6

tierenden Lösungen zu vermeiden, wählt man im allgemeinen eine Konzentration an Azofarbstoff I von 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

- 5 Zur Verbesserung der Löslichkeit können auch noch weitere Cosolventien, z.B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol oder Cyclohexanol, Glykole, wie Butyl-ethylenglykol oder Methylpropylenglykol, Amine, wie Triethylamin, Diisooctylamin, Dicyclohexylamin, Anilin, N-Methylanilin, N,N-Dimethylanilin, Toluidin oder Xylidin, Alkanolamine, wie 3-(2-Methoxyethoxy)propylamin, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, Ketone, wie Diethylketon oder Cyclohexanon, Lactame, wie γ -Butyrolactam, Carbonate, wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat, Phenole, wie t-Butylphenol oder Nonylphenol, Ester, wie Phthalsäuremethylester, Phthalsäureethylester, Phthalsäure-(2-ethylhexyl)ester, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester oder Essigsäurecyclohexylester, Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, oder deren Mischungen verwendet werden.

20

Mittels den erfindungsgemäß anzuwendenden Azofarbstoffen der Formel I gelingt es sehr einfach, markierte Kohlenwasserstoffe nachzuweisen, selbst wenn die Markierungssubstanzen nur in einer Konzentration von ungefähr 10 ppm oder darunter vorliegen.

25

In manchen Fällen ist auch vorteilhaft, Mischungen von Farbstoffen der Formel I untereinander als Markierungssubstanzen zu verwenden.

- 30 Der Nachweis der Anwesenheit der als Markierungsstoffe angewandten Azofarbstoffe der Formel I in Kohlenwasserstoffen gelingt vorteilhaft, wenn man den Kohlenwasserstoff mit einem wässrig-alkoholischen oder alkoholischen Medium behandelt, das eine Protonsäure und gegebenenfalls ein Halogenid der Metalle Zink, Aluminium oder Zinn enthält. Bei der Verwendung von wässrig-alkoholischen Medien beträgt das Gewichtsverhältnis Wasser : Alkohol 0,5 : 1 bis 4 : 1, vorzugsweise ca. 1:1.

- 40 Bei Zusatz der Protonsäure und gegebenenfalls des Metallhalogenids zum markierten Kohlenwasserstoff resultiert eine deutlich sichtbare Farbreaktion und der Azofarbstoff I tritt, bei Anwendung eines wässrig-alkoholischen Mediums, in die wässrig-alkoholische Phase über.

45

7

Geeignete Alkohole sind z.B. Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Methoxypropan-2-ol, Ethylenglykol oder 1,2- oder 1,3-Propylenglykol. Die Verwendung von Ethanol ist bevorzugt.

- 5 Geeignete Protonsäuren für das erfindungsgemäße Verfahren sind insbesondere sogenannte starke Säuren, d.h. Protonsäuren deren pKa-Wert $\leq 3,5$ ist. Als solche Säuren kommen beispielsweise anorganische oder organische Säuren, wie Perchlorsäure, Iodwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Flußsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Methansulfonsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Chloressigsäure, Dichloressigsäure oder Bromessigsäure in Betracht. In manchen Fällen kann es von Vorteil sein, diese Säuren, z.B. durch Zugabe von Essigsäure, ab-
- 10
- 15 zupuffern.

Neben o- oder p-Toluolsulfonsäure sind besonders anorganische Säuren hervorzuheben, wobei Salzsäure oder Schwefelsäure besondere Bedeutung zukommt.

20

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

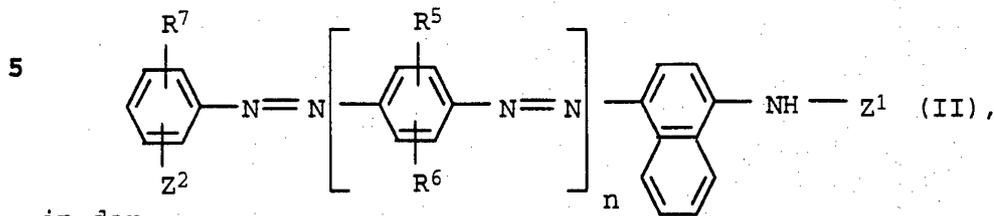
- 25 Es genügt in der Regel, eine Menge von ungefähr 10 bis 50 ml des erfindungsgemäß markierten Kohlenwasserstoffs mit 10 bis 50 ml einer wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Lösung einer Protonsäure, gegebenenfalls unter Zusatz des Metallhalogenids, aus-
- 30
- 35
- 40
- 45
- lich, eine wäßrig-alkoholische Lösung des Metallhalogenids alleine zu benutzen, da diese ebenfalls sauer reagiert.

Die Konzentration der Protonsäure in der wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Lösung beträgt dabei in der Regel 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%. Die Konzentration an Metallhalogenid liegt im allgemeinen bei 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise bei 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Lösung.

40

45

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Azofarbstoffe der Formel II



in der

10

n 0 oder 1 ist,

wobei, wenn n 0 ist,

- 15 Z¹ C₁-C₁₅-Alkyl, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder einen Rest der Formel L-NX¹X², worin L für C₂-C₈-Alkylen und X¹ und X² unabhängig voneinander jeweils für C₁-C₆-Alkyl oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen
- 20 gesättigten heterocyclischen Rest, der noch ein Sauerstoffatom im Ring enthalten kann, stehen,

R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl oder C₁-C₁₅-Alkoxy und

- 25 Z² einen Rest der Formel COOZ³, worin Z³ für C₁-C₁₅-Alkyl, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder einen Rest der Formel L-NX¹X² steht, worin L, X¹ und X² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, bedeuten,

30

mit der Maßgabe, daß wenn Z¹ für den Rest L-NX¹X² steht, die Summe der in den Resten X¹, X² und Z³ befindlichen Kohlenstoffatome mindestens 8 beträgt,

35 oder, wenn n 1 ist,

Z¹ einen Rest der Formel L-NX¹X², worin L, X¹ und X² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, und

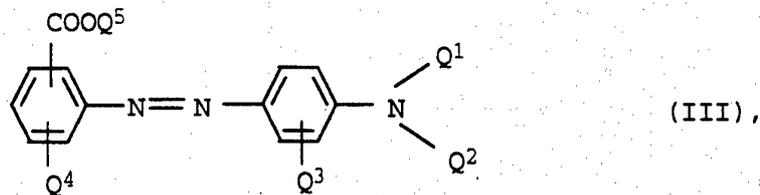
- 40 R⁵, R⁶, R⁷ und Z² jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl oder C₁-C₁₅-Alkoxy bedeuten,

mit der Maßgabe, daß jeweils in den Restepaaren R⁵/R⁶ und R⁷/Z² ein Rest von Wasserstoff verschieden ist.

45

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Azofarbstoffe der Formel III

5



10

in der

Q¹ Wasserstoff oder C₁-C₁₅-Alkyl,

15 Q² C₁-C₁₅-Alkyl,

Q³ C₁-C₁₅-Alkyl oder C₁-C₁₅-Alkoxy,

Q⁴ Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl oder C₁-C₁₅-Alkoxy und

20

Q⁵ C₁-C₁₅-Alkyl, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder einen Rest der Formel L-NX¹X² bedeuten, worin L für C₂-C₈-Alkylen und X¹ und X² unabhängig voneinander jeweils für C₁-C₆-Alkyl oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen 5- oder

25 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der noch ein Sauerstoffatom im Ring enthalten kann, stehen

mit der Maßgabe, daß die Summe der in den Resten Q¹, Q² und Q⁵ befindlichen Kohlenstoffatome mindestens 8 beträgt.

30

Bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel II, in der n 0 bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Azofarbstoffe der Formel II, in der n 0

35 Z¹ C₁-C₁₃-Alkyl, R⁷ Wasserstoff und Z² den Rest COOZ³, worin Z³ die obengenannte Bedeutung besitzt, bedeuten.

Bevorzugt sind weiterhin Azofarbstoffe der Formel III, in der Q¹, Q² und Q³ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₁₅-Alkyl und Q⁴ Wasserstoff bedeuten.

40

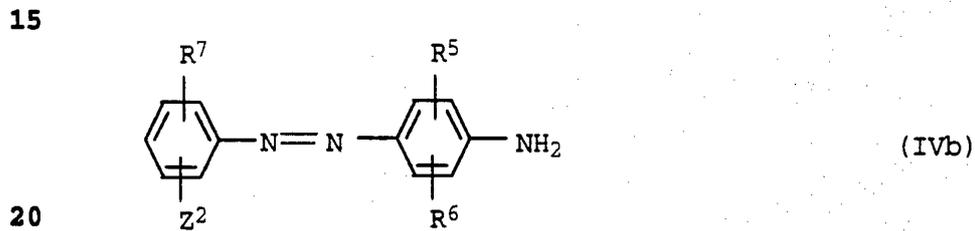
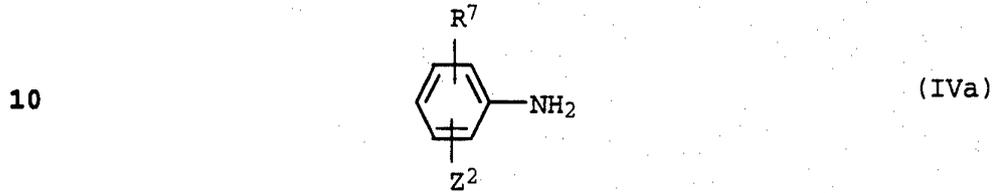
Besonders bevorzugt sind weiterhin Azofarbstoffe der Formel III, in der Q¹ und Q² unabhängig voneinander jeweils C₁-C₁₃-Alkyl, Q³ Methyl, Q⁴ Wasserstoff und Q⁵ C₁-C₁₃-Alkyl bedeuten.

45

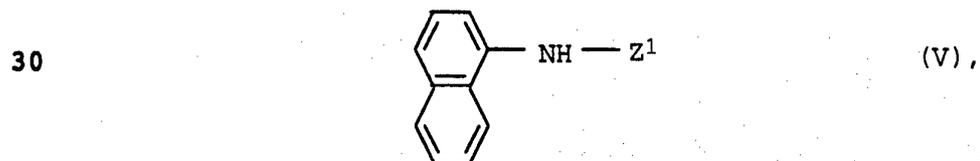
10

Die neuen Farbstoffe der Formeln II und III können nach an sich bekannten Methoden erhalten werden.

Zur Herstellung der Farbstoffe der Formel II kann man beispielsweise 5 weise ein Amin der Formel IVa oder IVb



worin R⁵, R⁶, R⁷ und Z² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, auf an sich bekanntem Wege diazotieren und mit einer Kup-
25 plungskomponente der Formel V



35 worin Z¹ die obengenannte Bedeutung besitzt, kuppeln.

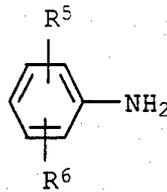
Die Amine der Formel IVb wiederum sind zugänglich durch Diazotierung des Amins der Formel IVa und anschließendes Kuppeln mit einem Anilin der Formel IVc

40

45

11

5



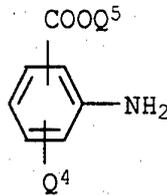
(IVc),

worin R⁵ und R⁶ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen.

10

Zur Herstellung der Farbstoffe der Formel III kann man beispielsweise ein Amin der Formel VI

15



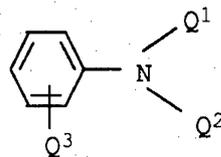
(VI),

20

worin Q⁴ und Q⁵ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, auf an sich bekanntem Weg diazotieren und mit einer Kupplungskomponente der Formel VII

25

30



(VII),

worin Q¹, Q² und Q³ jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, kuppeln.

Die neuen Azofarbstoffe der Formel II und III besitzen eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und eignen sich, wie oben bereits ausgeführt, in vorteilhafter Weise als pH-Wert-abhängige Markierungsmittel für Kohlenwasserstoffe.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

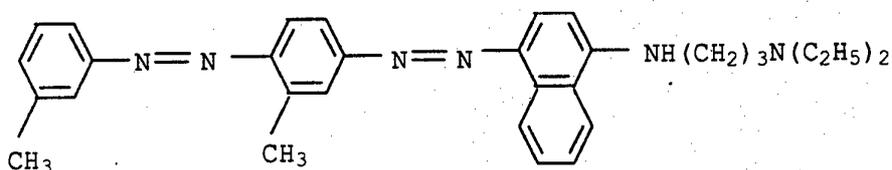
45

A) Herstellung

Beispiel 1

- 5** 107 g 4-(3'-Methylphenylazo)-3-methylanilin-hydrochlorid und 0,5 g eines anionisches Tensids wurden in einer Mischung aus 50 ml Wasser und 30 ml 5 N Salzsäure bei Raumtemperatur suspendiert. Nach Zugabe von 50 g Eis und 20 ml Toluol wurde mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 6,9 g Natriumnitrit versetzt.
- 10** Die Diazotierung war im Verlauf von 2 h bei 5 bis 10°C beendet, worauf der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure entfernt wurde. Zur Lösung des Diazoniumsalzes tropfte man anschließend bei 10 bis 15°C eine Lösung von 29,5 g 1-(3-Diethylaminopropyl)aminonaphthalin in 35 ml Toluol. Anschließend wurde der pH-Wert des
- 15** Reaktionsgemisches mit 2,5 N Natriumacetatlösung auf ca. 4 erhöht und die Kupplung war nach 30 min beendet. Nach Anheben des pH-Wertes mit 10 N-Natronlauge auf ca. 8 erfolgte eine Phasentrennung. Die organische Phase wurde dann bei 60°C durch mehrmaliges Extrahieren mit Wasser salzfrei gewaschen. Nach Ab-
- 20** destillieren des Toluols erhielt man 50 g eines ölartigen Farbstoffs der Formel

25



30

der sich mit roter Farbe gut in Aromaten löst. λ_{\max} (Toluol): 522 nm.

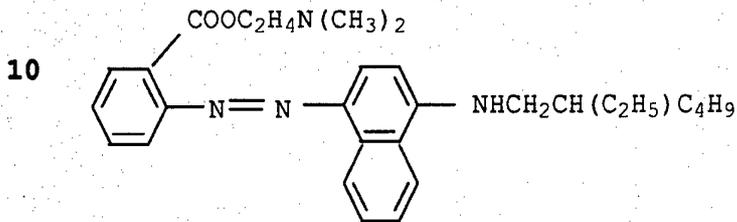
Beispiel 2

35

- Zu einer Mischung aus 33 ml 10 N Salzsäure und 10 ml Eisessig wurden bei 5 bis 10°C 35,2 g einer 58 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Anthranilsäure(2-dimethylaminoethyl)ester getropft. Anschließend wurde bei 10 bis 15°C mit einer konzentrierten wäßrigen
- 40** Lösung von 6,9 g Natriumnitrit versetzt, wobei der pH-Wert unter 0,5 gehalten wurde. Die Diazotierung war im Verlauf von 30 min bei 10 bis 15°C beendet, worauf der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäure entfernt wurde. Nach Zugabe von 1 g eines anionischen Tensids wurden zur Lösung des Diazoniumsalzes bei 10 bis 15°C in-
- 45** nerhalb von 30 Minuten 26,2 g 1-(2-Ethylhexylamino)naphthalin, gelöst in 30 ml Eisessig, getropft. Anschließend wurde der Ansatz mit 100 ml Wasser verdünnt, und die Kupplung war nach 2 h been-

13

det. Nach Zugabe von 100 ml Toluol und Anheben des pH-Wertes mit 10 N Natronlauge auf ca. 7 erfolgte eine Phasentrennung. Die organische Phase wurde dann bei 60°C durch mehrmaliges Extrahieren mit Wasser salzfrei gewaschen. Nach Abdestillieren des Toluols
 5 erhielt man 48 g eines ölartigen Farbstoffs der Formel



15

der sich mit oranger Farbe gut in Aromaten löst $\lambda_{\text{max}}(\text{Toluol}):$
 448 nm.

B) Anwendung

20

Allgemeine Vorschrift

Handelsüblicher Dieselkraftstoff wird mit einer 40 gew.-%igen
 Lösung des Markierungsstoffs in einem handelsüblichen Gemisch hö-
 25 herer Aromaten - Shellsol[®] AB (Fa. Shell) - versetzt.

Der Zusatz an Markierungsmittel beträgt 10 ppm.

a) 50 ml markierter Dieselkraftstoff werden im Schütteltrichter
 30 mit 50 ml einer sauren Prüflösung, bestehend aus 45 g Wasser,
 45 g Ethanol, 5 g p-Toluolsulfonsäure und 5 g Zinkchlorid,
 versetzt. Das Gemisch wird ca. 10 Sekunden lang kräftig ge-
 schüttelt. Nachdem sich die Phasen wieder getrennt haben,
 wird eine intensive Färbung der Prüflösungsphase erkennbar.
 35 Die wäßrige Phase kann gegen eine Lösung bekannter Konzen-
 tration photometrisch vermessen werden.

b) 20 ml markierter Dieselkraftstoff werden mit 20 ml Reagenz-
 lösung (10 gew.-%ige Zinkchloridlösung in einem Wasser/Etha-
 40 nол-Gemisch (60:40 v/v), pH-Wert durch Zugabe von
 85 gew.-%iger Essigsäure auf 2 gestellt) kräftig geschüttelt.
 Dabei färbt sich die untere, wäßrige Phase deutlich erkenn-
 bar. Die wäßrige Phase kann gegen eine Lösung bekannter
 Konzentration photometrisch vermessen werden.

45

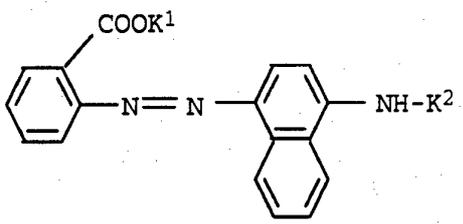
14

Die in den folgenden Tabellen aufgeführten Farbstoffe wurden nach Methode a) nachgewiesen. Sie können mit gleich gutem Erfolg auch nach Methode b) nachgewiesen werden.

5 In den folgenden Tabellen wurden die mit *) bezeichneten λ_{\max} -Werte jeweils in Toluol und die mit **) bezeichneten λ_{\max} -Werte jeweils in Wasser:Ethanol:p-Tolulsulfonsäure:Zinkchlorid 45:45:5:5 (w/w/w/w) gemessen.

10 Tabelle 1

15



20

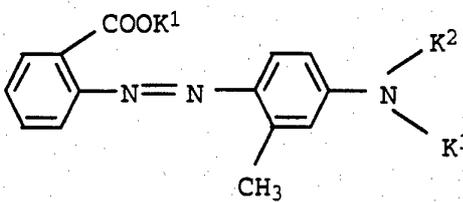
Bsp. Nr.	K¹	K²	$\lambda_{\max}^{*)}$ [nm]	$\lambda_{\max}^{**)}$ [nm]	
3	CH ₃	C ₂ H ₅	447	539	
4	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	444	540	
5	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	445	543	
25	6	CH ₃	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	454	540
7	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	(CH ₂) ₂ —N 	454	554	
30	8	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	(CH ₂) ₃ -N(C ₂ H ₅) ₂	458	544
9	(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	447	540	
10	CH ₃	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	446	542	
11	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	(CH ₂) ₂ -N(iso-C ₃ H ₇) ₂	450	554	
35	12	(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₂	iso-C ₁₃ H ₂₇	448	544
13	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	(CH ₂) ₂ -N(C ₄ H ₉) ₂	448	552	
14	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	(CH ₂) ₃ —N 	460	546	

40

45

Tabelle 2

5



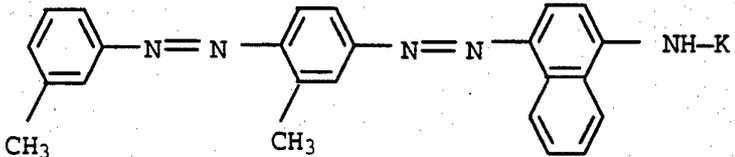
10

Bsp. Nr.	K¹	K²	K³	$\lambda_{\max}^{*)}$ [nm]	$\lambda_{\max}^{**)}$ [nm]
15	CH₃	C₂H₅	C₂H₅	425	519
16	CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉	C₂H₅	C₂H₅	422	518
17	(CH₂)₂-N(CH₃)₂	C₂H₅	C₂H₅	424	520

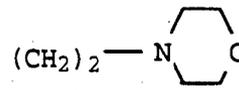
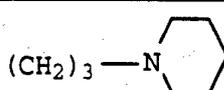
15

Tabelle 3

20



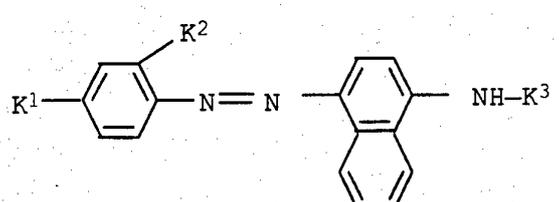
25

Bsp. Nr.	K	$\lambda_{\max}^{*)}$ [nm]	$\lambda_{\max}^{**)}$ [nm]
18		513	582
19	(CH₂)₃-N(C₂H₅)₂	512	592
20	C₂H₅	507	579
21	CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉	504	582
22	Mischung (1:1) aus CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉ und Isotridecyl	506	582
23	(CH₂)₃O(CH₂)₂OCH₃	514	582
24	(CH₂)₃O(CH₂)₂OC₄H₉	515	582
25	Mischung (1:1) aus (CH₂)₃O(CH₂)₂OCH₃ und (CH₂)₃O(CH₂)₂OC₄H₉	514	578
26	(CH₂)₃O(CH₂)₂O(CH₂)₂OCH₃	514	580
27	(CH₂)₂-N(C₄H₉)₂	509	592
28		520	584
29	iso-C₁₃H₂₇	503	580

45

Tabelle 4

5

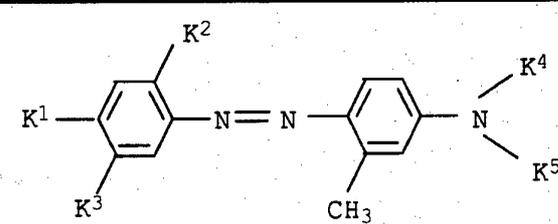


10

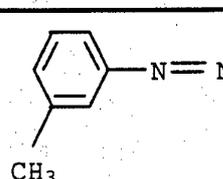
Bsp. Nr.	K ¹	K ²	K ³	λ _{max} [*] [nm]	λ _{max} ^{**} [nm]
30	H	OCH ₃	C ₂ H ₅	447	565
31	CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	439	582
32	CH ₃ O	H	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	440	588
15 33	CH ₃ O	H	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	445	585
34	CH ₃ O	H	Mischung (1:1) aus (CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH ₃ und (CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OC ₄ H ₉	444	584
35	C ₂ H ₅ O	H	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	445	587
20 36	C ₂ H ₅ O	H	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ OC ₄ H ₉	444	588

Tabelle 5

25



30

Bsp. Nr.	K ¹	K ²	K ³	K ⁴	K ⁵	λ _{max} [*] [nm]	λ _{max} ^{**} [nm]
35 37		H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	482	558
38	CH ₃ O	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	418	555

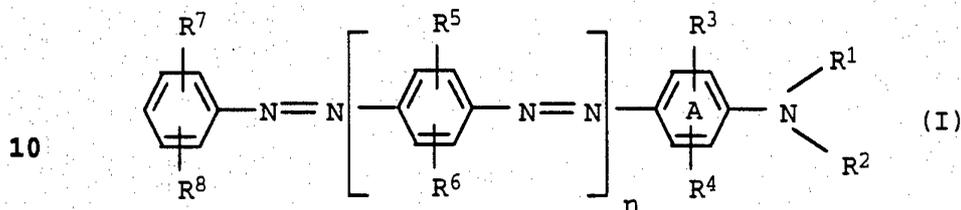
40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von Azofarbstoffen der Formel I

5



15 in der
der Ring A benzoanelliert sein kann,

n 0 oder 1,

20 R¹ Wasserstoff oder C₁-C₁₅-Alkyl, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,

25 R² C₁-C₁₅-Alkyl, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder einen Rest der Formel L-NX¹X², worin L für C₂-C₈-Alkylen und X¹ und X² unabhängig voneinander jeweils für C₁-C₆-Alkyl oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der noch ein Sauerstoffatom im Ring enthalten kann, stehen,

30 R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl oder C₁-C₁₅-Alkoxy und

35 R⁸ Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl, C₁-C₁₅-Alkoxy, Cyano, Nitro oder einen Rest der Formel COOX³, worin X³ für Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder für einen Rest der Formel L-NX¹X² steht, worin L, X¹ und X² jeweils die obengenannten Bedeutung besitzen, bedeuten,

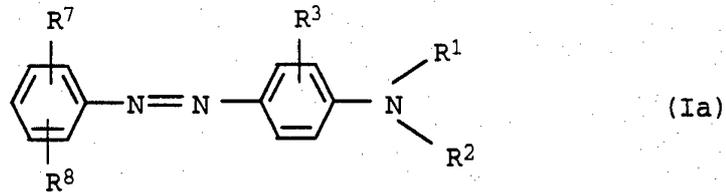
40 als pH-Wert-abhängige Markierungsmittel für Kohlenwasserstoffe.

45

18

2. Verwendung von Azofarbstoffen nach Anspruch 1, die der Formel Ia

5



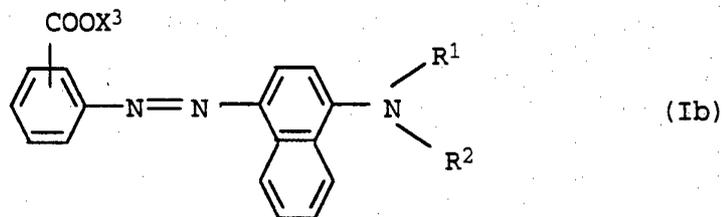
10

gehörchen, in der

- 15 R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_{15} -Alkyl, und
- R^2 und R^3 unabhängig voneinander jeweils C_1 - C_{15} -Alkyl bedeuten und
- 20 R^7 und R^8 jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

3. Verwendung von Azofarbstoffen nach Anspruch 1, die der Formel Ib

25



30

gehörchen, in der

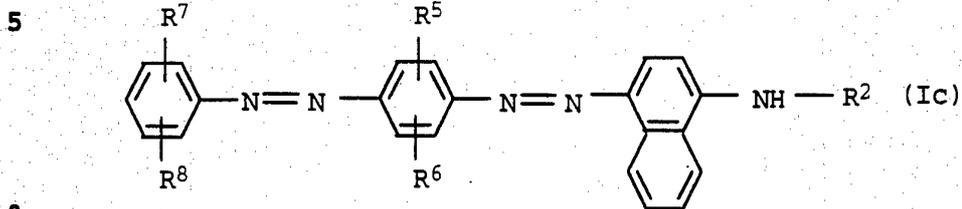
35

- R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_{15} -Alkyl und
- R^2 C_1 - C_{15} -Alkyl bedeuten und
- 40 X^3 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzt.

45

19

4. Verwendung von Azofarbstoffen nach Anspruch 1, die der Formel Ic



gehören, in der

R² C₁-C₁₅-Alkyl bedeutet und

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ jeweils die in Anspruch 1 genannte Bedeutung besitzen.

15

5. Kohlenwasserstoffe, enthaltend als pH-Wert-abhängige Markierungsmittel einen oder mehrere Azofarbstoffe der Formel I gemäß Anspruch 1.

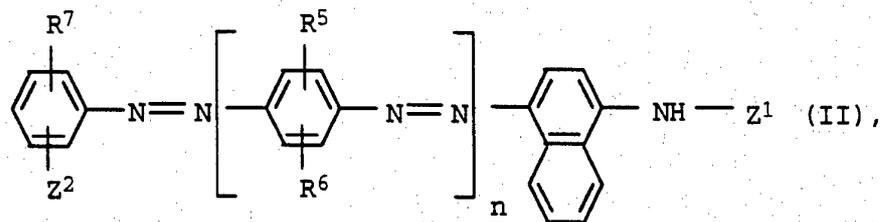
20

6. Verfahren zum Nachweis der Anwesenheit von Azofarbstoffen der Formel I gemäß Anspruch 1 in Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man den Kohlenwasserstoff mit einem wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Medium behandelt, das eine Protonsäure und gegebenenfalls ein Halogenid der Metalle Zink, Aluminium oder Zinn enthält.

25

7. Azofarbstoffe der Formel II

30



in der

40

n 0 oder 1,

wobei, wenn n 0 ist,

45

20

5 Z¹ C₁-C₁₅-Alkyl, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder einen Rest der Formel L-NX¹X², worin L für C₂-C₈-Alkylen und X¹ und X² unabhängig voneinander jeweils für C₁-C₆-Alkyl oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der noch ein Sauerstoffatom im Ring enthalten kann, stehen,

10 R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl oder C₁-C₁₅-Alkoxy und

15 Z² einen Rest der Formel COOZ³, worin Z³ für C₁-C₁₅-Alkyl, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder einen Rest der Formel L-NX¹X² steht, worin L, X¹ und X² jeweils die obengenannten Bedeutung besitzen, bedeuten,

20 mit der Maßgabe, daß wenn Z¹ für den Rest L-NX¹X² steht, die Summe der in den Resten X¹, X² und Z³ befindlichen Kohlenstoffatome mindestens 8 beträgt,

oder, wenn n 1 ist,

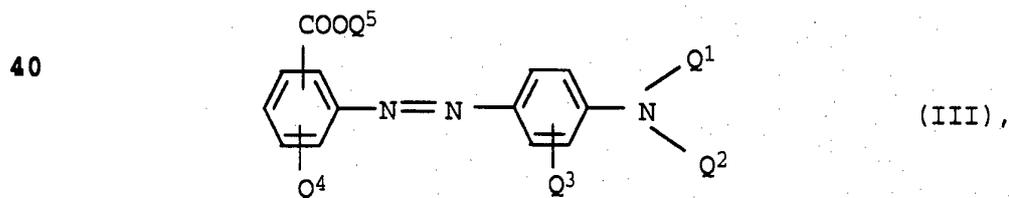
25 Z¹ einen Rest der Formel L-NX¹X², worin L, X¹ und X² jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, und

R⁵, R⁶, R⁷ und Z² unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl oder C₁-C₁₅-Alkoxy bedeuten,

30 mit der Maßgabe, daß jeweils in den Restepaaren R⁵/R⁶ und R⁷/Z² ein Rest von Wasserstoff verschieden ist.

35 8. Azofarbstoffe nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß n 0 bedeutet.

9. Azofarbstoffe der Formel III



45 in der

21

- Q¹ Wasserstoff oder C₁-C₁₅-Alkyl,
- Q² C₁-C₁₅-Alkyl,
- 5 Q³ C₁-C₁₅-Alkyl oder C₁-C₁₅-Alkoxy,
- Q⁴ Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl oder C₁-C₁₅-Alkoxy und
- 10 Q⁵ C₁-C₁₅-Alkyl, das durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder einen Rest der Formel L-NX¹X² bedeuten, worin L für C₂-C₈-Alkylen und X¹ und X² unabhängig voneinander jeweils für C₁-C₆-Alkyl oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen
- 15 Rest, der noch ein Sauerstoffatom im Ring enthalten kann, stehen

mit der Maßgabe, daß die Summe der in den Resten Q¹, Q² und Q⁵ befindlichen Kohlenstoffatome mindestens 8 beträgt.

20

10. Azofarbstoffe nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß Q¹, Q² und Q³ unabhängig voneinander jeweils C₁-C₁₅-Alkyl und Q⁴ Wasserstoff bedeuten.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/EP 94/04091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C10L1/00 C10M171/00 C10L1/22 C09B31/053 C09B29/095
C09B29/08

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C10L C10M C09B

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,37 00 329 (BASF) 21 July 1988 see the whole document ---	1,5,6
X	EP,A,0 256 460 (BASF) 24 February 1988 see page 4, line 7 - line 10 ---	1,5,6
X	EP,A,0 519 270 (BASF) 23 December 1992 see the whole document ---	5
X	FR,A,2 254 610 (BASF) 11 July 1975 see the whole document ---	5
X	FR,A,2 232 636 (HOECHST) 3 January 1975 see the whole document ---	5,9,10
X	FR,A,2 342 168 (CIBA-GEIGY) 23 September 1977 see the whole document ---	5,7,8
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
E earlier document but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	* & * document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23 March 1995	Date of mailing of the international search report 07.04.95
---	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer De La Morinerie, B
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat 1 Application No

PCT/EP 94/04091

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 446 731 (BAYER) 18 September 1991 see claim 3 ---	9,10
X	EP,A,0 553 858 (ORIENT CHEMICAL IND.) 4 August 1993 A see the whole document ---	5 2
X	GB,A,1 153 144 (I.C.I.) 21 May 1969 A see the whole document ---	5 2
A	EP,A,0 499 845 (BASF) 26 August 1992 cited in the application see claim 1 ---	1-10
A	GB,A,953 719 (I.C.I.) 2 April 1964 cited in the application see the whole document ---	1
A	US,A,3 218 309 (ELSLAGER ET AL.) 16 November 1965 cited in the application see the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 94/04091

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3700329	21-07-88	NONE	
EP-A-0256460	24-02-88	DE-A- 3627461 CA-A- 1302014 DE-A- 3782292 US-A- 4904765	25-02-88 02-06-92 26-11-92 27-02-90
EP-A-0519270	23-12-92	DE-C- 4120363 CA-A- 2071434 JP-A- 5194866 US-A- 5247071	02-07-92 21-12-92 03-08-93 21-09-93
FR-A-2254610	11-07-75	DE-A- 2361758 DE-A- 2413369 DE-A- 2434110 BE-A- 823159 CH-A- 610918 GB-A- 1488898 JP-A- 50094029 US-A- 4315756	26-06-75 23-10-75 29-01-76 10-06-75 15-05-79 12-10-77 26-07-75 16-02-82
FR-A-2232636	03-01-75	DE-A- 2329388 BE-A- 816121 CA-A- 1050709 GB-A- 1459464 JP-A- 50031183	16-01-75 10-12-74 20-03-79 22-12-76 27-03-75
FR-A-2342168	23-09-77	GB-A- 1536601 AT-B- 360561 AU-A- 2266977 BE-A- 851757 CA-A- 1101670 CH-A- 596002 DE-A- 2707347 JP-A- 52103215 NL-A- 7701889 SE-A- 7702001 US-A- 4186243	20-12-78 26-01-81 31-08-78 24-08-77 26-05-81 28-02-78 08-09-77 30-08-77 29-08-77 26-08-77 29-01-80
EP-A-0446731	18-09-91	DE-A- 4008263	19-09-91

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 94/04091

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0446731		JP-A- 4222873	12-08-92
EP-A-0553858	04-08-93	JP-A- 5271560	19-10-93
GB-A-1153144	21-05-69	BE-A- 686402 FR-A- 1495064 NL-A- 6612344	02-03-67 18-12-67 06-03-67
EP-A-0499845	26-08-92	DE-A- 4105603 JP-A- 4320455 US-A- 5266227	27-08-92 11-11-92 30-11-93
GB-A-953719		NONE	
US-A-3218309	16-11-65	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 94/04091

<p>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C10L1/00 C10M171/00 C10L1/22 C09B31/053 C09B29/095 C09B29/08</p>		
<p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK</p>		
<p>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</p>		
<p>Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C10L C10M C09B</p>		
<p>Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</p>		
<p>Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)</p>		
<p>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</p>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,37 00 329 (BASF) 21. Juli 1988 siehe das ganze Dokument ---	1,5,6
X	EP,A,0 256 460 (BASF) 24. Februar 1988 siehe Seite 4, Zeile 7 - Zeile 10 ---	1,5,6
X	EP,A,0 519 270 (BASF) 23. Dezember 1992 siehe das ganze Dokument ---	5
X	FR,A,2 254 610 (BASF) 11. Juli 1975 siehe das ganze Dokument ---	5
X	FR,A,2 232 636 (HOECHST) 3. Januar 1975 siehe das ganze Dokument ---	5,9,10
X	FR,A,2 342 168 (CIBA-GEIGY) 23. September 1977 siehe das ganze Dokument ---	5,7,8
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
23. März 1995		07.04.95
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentnaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter De La Morinerie, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat les Aktenzeichen
PCT/EP 94/04091

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 446 731 (BAYER) 18. September 1991 siehe Anspruch 3 ---	9,10
X	EP,A,0 553 858 (ORIENT CHEMICAL IND.) 4. August 1993 ---	5
A	siehe das ganze Dokument ---	2
X	GB,A,1 153 144 (I.C.I.) 21. Mai 1969 ---	5
A	siehe das ganze Dokument ---	2
A	EP,A,0 499 845 (BASF) 26. August 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 ---	1-10
A	GB,A,953 719 (I.C.I.) 2. April 1964 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	US,A,3 218 309 (ELSLAGER ET AL.) 16. November 1965 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat les Aktenzeichen

PCT/EP 94/04091

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3700329	21-07-88	KEINE	
EP-A-0256460	24-02-88	DE-A- 3627461 CA-A- 1302014 DE-A- 3782292 US-A- 4904765	25-02-88 02-06-92 26-11-92 27-02-90
EP-A-0519270	23-12-92	DE-C- 4120363 CA-A- 2071434 JP-A- 5194866 US-A- 5247071	02-07-92 21-12-92 03-08-93 21-09-93
FR-A-2254610	11-07-75	DE-A- 2361758 DE-A- 2413369 DE-A- 2434110 BE-A- 823159 CH-A- 610918 GB-A- 1488898 JP-A- 50094029 US-A- 4315756	26-06-75 23-10-75 29-01-76 10-06-75 15-05-79 12-10-77 26-07-75 16-02-82
FR-A-2232636	03-01-75	DE-A- 2329388 BE-A- 816121 CA-A- 1050709 GB-A- 1459464 JP-A- 50031183	16-01-75 10-12-74 20-03-79 22-12-76 27-03-75
FR-A-2342168	23-09-77	GB-A- 1536601 AT-B- 360561 AU-A- 2266977 BE-A- 851757 CA-A- 1101670 CH-A- 596002 DE-A- 2707347 JP-A- 52103215 NL-A- 7701889 SE-A- 7702001 US-A- 4186243	20-12-78 26-01-81 31-08-78 24-08-77 26-05-81 28-02-78 08-09-77 30-08-77 29-08-77 26-08-77 29-01-80
EP-A-0446731	18-09-91	DE-A- 4008263	19-09-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat les Aktenzeichen

PCT/EP 94/04091

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0446731		JP-A- 4222873	12-08-92
EP-A-0553858	04-08-93	JP-A- 5271560	19-10-93
GB-A-1153144	21-05-69	BE-A- 686402 FR-A- 1495064 NL-A- 6612344	02-03-67 18-12-67 06-03-67
EP-A-0499845	26-08-92	DE-A- 4105603 JP-A- 4320455 US-A- 5266227	27-08-92 11-11-92 30-11-93
GB-A-953719		KEINE	
US-A-3218309	16-11-65	KEINE	