

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2000-3909**
(22) Přihlášeno: **12.04.1999**
(30) Právo přednosti: **23.04.1998 DE 19981 19818176**
(40) Zveřejněno: **17.10.2001**
(Věstník č. 10/2001)
(47) Uděleno: **18.08.2009**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **23.09.2009**
(Věstník č. 38/2009)
(86) PCT číslo: **PCT/EP1999/002451**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1999/056125**

(11) Číslo dokumentu:

300 963

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
G01N 33/28 (2006.01)
C10L 1/00 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
US 5 698 397; US 5 710 046; US 5 525 516.

(73) Majitel patentu:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE

(72) Původce:
Meyer Frank, Heidelberg, DE
Wagenblast Gerhard, Wachenheim, DE
Beck Karin Heidrun, Ludwigshafen, DE
Vamvakaris Christos, Kallstadt, DE

(74) Zástupce:
JUDr. Otakar Švorčík, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:
Způsob detekce značení uhlovodíků a směsí uhlovodíků

(57) Anotace:
Způsob detekce značení uhlovodíků a směsí uhlovodíků alespoň dvěma značkovacími látkami spočívá v tom, že značkovací látky jsou absorbovány ve spektrálním rozsahu od 600 do 1200 nm a jako následek toho vydávají fluorescenční záření. Absorpční rozsah alespoň jedné značkovací látky se překrývá s absorpčním rozsahem nejméně jedné další značkovací látky.

CZ 300963 B6

Způsob detekce značení uhlovodíků a směsí uhlovodíků

Oblast techniky

5

Předložený vynález se týká způsobu detekce značení uhlovodíků a směsí uhlovodíků, které jsou značeny alespoň dvěma markery (dále značkovacími látkami), přičemž značkovací látky jsou absorbovány v spektrálním rozsahu od 600 do 1200 nm a jako následek toho vydávají fluorescenční záření, a absorpční rozsah alespoň jedné značkovací látky se překrývá absorpčním rozsahem nejméně nějaké další značkovací látky.

10

Často je třeba označit kapaliny tak, aby, například při jejich použití, byly pomocí vhodné metody takto označené kapaliny znovu detekovány. Například se může tímto způsobem odlišit a sledovat bílý topný olej, který je obvykle daňově zvýhodňován, od zpravidla výše zdaněné motorové nafty nebo se dají označit a tím i sledovat proudy kapalných produktů ve velkých technických zařízeních, jako například v rafinériích ropy.

15

Má-li být značení kapalin pro lidské oko neviditelné, závisí na značkovací látce, která absorbuje a/nebo vydává záření mimo viditelný rozsah spektra. V důsledku vysoké citlivosti a průkazu a s tím spojené možnosti dosáhnout spolehlivého označení s nepatrným přídavkem značkovací látky, jsou zde významné především značkovací látky, které opět vydávají absorbované záření jako fluorescenční záření. Zpravidla přitom toto vydávané záření má nižší frekvenci než záření absorbované (STOKES – záření), ve vzácnějších případech stejnou (resonance – fluorescence) nebo dokonce vyšší frekvenci (ANTI-STOKES – záření).

20

Velký národně hospodářský význam má označení uhlovodíků a uhlovodíkových směsí (například nejrůznější kvality naft a motorové nafty a benzínu, stejně jako ostatních nerostných olejů). Poněvadž tyto kapaliny samy obvykle ve spektrálním rozsahu méně než okolo 600 nm vykazují vysokou absorpci a/nebo fluorescenci, budou použity smysluplným způsobem značkovací látky, které absorbují a/nebo fluoreskují při více než okolo 600 nm.

25

Ideálně mají sloučeniny, které mohou být použity jako značkovací látky, následující předpoklady:

- vykazují v spektrálním rozsahu od 600 do 1200 nm silnou absorpci,
- 35 – mají ve viditelném rozsahu spektra žádnou nebo jen nepatrnou absorpci, popřípadě fluorescenci,
- vykazují v spektrálním rozsahu od asi 600 do asi 1200 nm silné emise (vydání) fluorescenčního záření,
- emitované (vydané) fluorescenční záření se také dá při (přiměřené hmotnostní) koncentraci značkovacích látek ještě spolehlivě detekovat v příslušné kapalině od méně než 1 ppm,
- 40 – mají dostatečnou rozpustnost v označované kapalině.

45

Pro sloučeniny, které mají být používány jako značkovací látky, mohou být významné podle speciálního požadavku ještě jeden nebo více následujících zmíněných bodů:

- jsou mísitelné s jinými značkovacími látkami a popřípadě danými aditivami (to platí současně také pro mísitelnost označených a popřípadě aditivovaných kapalin),
- jsou stabilní samy nebo také rozpuštěné v kapalině určené ke značení za působení vnějších podmínek, jako například teploty, světla, vlhkosti atd.,
- nepůsobí škodlivě na prostředí, jako například jsou spalovací motory, skladovací nádrže atd.,
- 50 – ve kterých jsou používány, a
- jsou nejen toxicky, nýbrž i ekologicky únosné.

Dosavadní stav techniky

V dokumentu WO 94/02570 je k označení kapalin popsáno použití značkovacích látek ze třídy nekovových nebo kov obsahujících ftalokyaninů, nekovových nebo kov obsahujících naftalokyaninů, komplexu niklu s dithiolem, aminiových sloučenin aromatických aminů, methinových barviv nebo barviv založených na kyselině azulenkvadrátové, které vykazují absorpční maximum v rozsahu od 600 do 1200 nm a/nebo fluorescenční maximum v rozsahu od 620 do 1200 nm. Dále je popsán způsob, který v zásadě spočívá v tom, že se detekuje fluorescenční záření vydávané značkovací látkou obsaženou v označované kapalině, které je absorbováno v uvedeném spektrálním rozsahu záření. Také je popsán detektor, který je použit k důkazu značkovací látky. Použití více značkovacích látek současně není ale explicitně zmíněno.

Patentový spis US 5 526 516 popisuje rovněž způsob značkování minerálních (dále nerostných) olejů sloučeninami, které vykazují fluorescenci v NIR. Jako takové značkovací látky se používají substituované ftalokyaniny, substituované naftalokyaniny jakož i deriváty kyseliny kvadrátové nebo krononové. V popisu tohoto US patentového spisu (sloupec 3, řádky 35 až 40) je uvedeno, že v rámci popsaného vynálezu mohou být označeny jeden nebo více nerostných olejů nejen jednou, nýbrž dvěma nebo více fluorescenčními sloučeninami v IČ oblasti. Dále je na tomto místě zmíněno, že tyto dvě nebo více sloučenin jsou zvoleny tak, že jejich vlnové délky absorbující infračervené záření a/nebo emise fluorescenčního záření leží dostatečně daleko od sebe a vzájemně se při individuální detekci neovlivňují. Jako dostačující vzdálenost setkávajících se vlnových délek (sloupec 4, řádky 25 až 28) je přitom v souladu s detekčními přístroji odpovídajícími dosavadnímu stavu techniky udáváno a si 20 nm. Použití značkovacích látek s překrývajícím se absorpčním rozsahem v tomto spise není explicitně uvedeno. Bylo poukázáno přitom na to (sloupec 3, řádky 41 až 44), že zejména tato (tyto) fluorescenční sloučenina(ny) by měla(y) absorbovat při méně než 850 nm, ježto svrchu uvedené nerostné oleje vykazují absorpci větší vlnové délky.

Dále je v tomto patentu nárokován způsob identifikace nerostných olejů, které byly označeny jednou nebo více značkovacími látkami. Zároveň je udáván aktivační rozsah (absorpční oblast) pro označené nerostné oleje popřípadě v nich obsažené značkovací látky od 670 do 850 nm. Nejsou poskytnuty žádné další pokyny, jak postupovat v případě značení nerostných olejů více než jednou značkovací látkou.

V patentovém spisu US 5 710 046 je popsán způsob označení benzínu, který rovněž směřuje k detekci zásadně nekovového fluorescenčního barviva, které je rozpouštěno v benzínu. Zároveň je aktivován odpovídající označený vzorek benzínu se zářením z jednoho svazku vlnových délek od 600 do 2500 nm, který detekuje ve svazku vlnových délek od asi 600 do 2500 nm barvivo vydávající fluorescenční světlo a které přitáhne výsledný detekční signál k identifikaci označeného vzorku. Dále je v tomto spise podrobně popsána struktura detektoru k průkazu fluorescenčního barviva v označených benzínových vzorcích. K použití více značkovacích látek (barviv) ale nedošlo.

Pokud mají být označeny kapaliny jako například uhlovodíky a uhlovodíkové směsi (například motorová nafta a benzín, jakož i ostatní nerostné oleje), rozdílného původu nebo různého výrobce, tak je zapotřebí při použití pouze jedné značkovací látky na kapalinu množství různých značkovacích látek. Tyto se musí přitom od sebe dostatečně lišit vzhledem k jejich absorpčnímu a/nebo fluorescenčnímu chování, aby byla možná identifikace kapalin vzhledem k jejich původu a/nebo jejich výrobci. Označením kapalin jen jednou značkovací látkou je mimo to lehce možné pro neoprávněné třetí osoby, „zfalšovat“ neoznačenou kapalinu přidáním odpovídající značkovací látky. Toto má velký význam v případě, kdy jsou opatřeny chemicky a kvalitativně rovnocenné kapaliny rozdílnými kapalinami osvobozenými od daní. Například zde mohou být zmíněny jen topný olej a pohonné látky pro dieselové motory.

Úkolem předkládaného vynálezu bylo proto označit přidáním dvou nebo více značkovacích látek uhlovodíky nebo směsi uhlovodíků, to znamená opatřit je „otiskem prstů“ tak, že dodatečné úpravy označení budou znesnadněny.

5

Podstata vynálezu

Tento úkol byl řešen způsobem označení kapalin nejméně dvěma značkovacími látkami, které jsou charakterizovány tím, že

- 10 – značkovací látky absorbují v spektrálním rozsahu od 600 do 1200 nm a v důsledku toho vydávají fluorescenční záření a
- absorpční rozsah nejméně jedné značkovací látky překrývá absorpční rozsah nejméně nějaké další značkovací látky.

- 15 Výhodně jsou použity podle vynalezeného způsobu značkovací látky, jejichž vlnové délky absorpčního maxima se pohybují ve spektrálním rozsahu od 600 do 1200 nm.

- 20 Použitím dvou nebo více značkovacích látek, u nichž absorpční rozsah nejméně jedné značkovací látky se překrývá s absorpčním rozsahem alespoň nějaké další značkovací látky, je možné, nasadit větší množství značkovacích látek v uvedeném dosahu vlnových délek. Mnohem důležitější ale je, že sloučeniny, použité třetími osobami k napodobení (zfalšování), musí mít nejen podobné absorpční maximum, nýbrž i původní značkovací látku a první z nich se musí chovat také ve zbývajícím absorpčním rozsahu podobně jako ta poslední.

- 25 Například se předpokládá, že každá „falešná“ značkovací látka má právě jen v relativně malém rozsahu vlnových délek ohraničené absorpční maximum, které odpovídá původní značkovací látce. Dále se předpokládá, že původní značkovací látky kromě toho mají absorpční rozsahy, které se zčásti překrývají. Pokud se nyní použijí zdroje záření, které vydávají jen záření v rozsahu absorpčního maxima, tak se dají očekávat v obou případech podobná fluorescenční spektra.
- 30 Pokud se však použijí zdroje záření, které vydávají při vlnových délkách, při kterých „falešné“ značkovací látky nevykazují žádnou absorpci, ale původní značkovací látky vykazují překrývající se absorpční rozsah, tak se v posledním případě, v protikladu k prvnímu případu, dá očekávat vydávané fluorescenční záření těchto značkovacích látek.

- 35 V dalším případě má být předpokládáno, že absorpční maximum původní značkovací látky M1 leží v překrývajícím se absorpčním rozsahu od absorpčního rozsahu značkovací látky M1 a absorpčním rozsahu jiné původní značkovací látky M2. Pokud se aktivují právě jen značkovací látky M1 a M2 v jejich absorpčním maximu, tak následuje fluorescenční signál od M1 jen z jeho aktivace, fluorescenční signál značkovací látky M2 se skládá však zčásti z jeho individuální
- 40 aktivace (v absorpčním maximu od M2) a z další části, která pochází z aktivace značkovací látky M1 (v jehož absorpčním maximu a současně v překrývajícím se absorpčním rozsahu značkovací látky M1 a M2). V protikladu k tomu ukazují odpovídající „falešné“ značkovací látky, které nevykazují v takovém případě žádné překrývající se absorpční rozsahy, při aktivaci v jejich absorpčním maximu jen jejich právě v té době se vyskytující individuální fluorescenční signály.
- 45 Obširněji bude toto pojednáno dále.

Výhodně bude ve vynalezeném způsobu označení uhlovodíků nebo směsí uhlovodíků použita kombinace n značkovacích látek, přičemž n znamená celé číslo od 2 do 10, tedy hodnoty od 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 nebo 10.

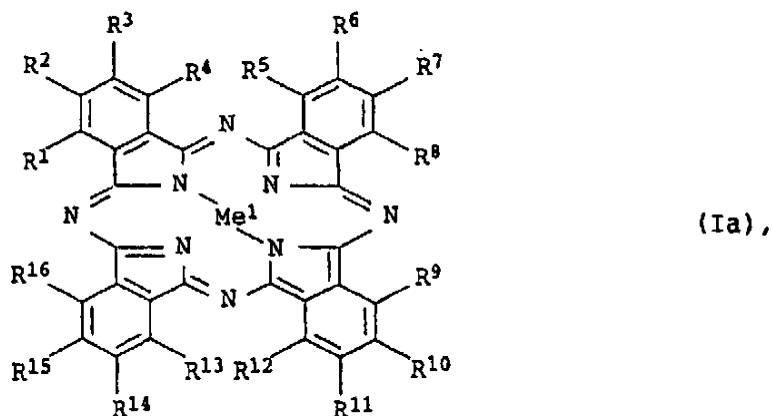
50

Zvláště výhodně je ve vynalezeném způsobu označení uhlovodíků nebo směsí uhlovodíků použita kombinace n značkovacích látek, přičemž n znamená celé číslo od 2 do 6, tedy hodnoty od 2, 3, 4, 5 nebo 6.

Obzvláště výhodně je ve vynalezeném způsobu označení uhlovodíků nebo směsí uhlovodíků použita kombinace n značkovacích látek, přičemž n znamená celé číslo od 2 do 4, tedy hodnoty od 2, 3 nebo 4.

- 5 Jako značkovací látky se uvádějí ve vynalezeném způsobu, stejně jako ve výhodných provedeních, ve kterých se použije kombinace značkovacích látek s n rovným 2 až 10, n rovným 2 až 6 nebo n rovným 2 až 4 značkovací látky, výhodně sloučeniny, které jsou vybrány ze skupiny sestávající z nekovových a kov obsahující ftalokyaninů, nekovových a kov obsahujících naftalokyaninů, komplexů niklu s dithiolem, aminiových sloučenin z aromatických aminů, methinových
10 barviv, barviv založených na kyselině kvadratové (neboli čtvercové) a krononové.

Vhodné ftalokyaniny zahrnují například sloučeniny obecného vzorce Ia



ve kterém

15

Me^1 znamená dvakrát vodík, dvakrát lithium, hořčík, zinek, měď, nikl, VO, TiO, AlCl, AlO-alkylová skupina s 1 až 20 atomy uhlíku, AlNH-alkylová skupina s 1 až 20 atomy uhlíku, AlN-(alkylová skupina s 1 až 20 atomy uhlíku)₂, AlO-arylová skupina s 6 až 20 atomy uhlíku, Al-NH-arylová skupina s 6 až 20 atomy uhlíku nebo AlN-(arylová skupina s 6 až 20 atomy uhlíku)₂, AlN-Het, přičemž skupina se 6 až 20 atomy uhlíku)₂, AlN-Het, přičemž N-Het je heterocyklický, nasycený nebo nenasycený pěti-, šesti- nebo sedmičlenný kruh, který vedle alespoň jednoho atomu dusíku může obsahovat v kruhu ještě jeden nebo dva další atomy dusíku a/nebo jeden další atom kyslíku nebo atom síry v kruhu, který je popřípadě substituován jednou až trojnásobně alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylem, benzylem nebo fenethylenem, a který je vázán prostřednictvím atomu dusíku kruhu na atom hliníku, nebo Si(OH)₂,

20

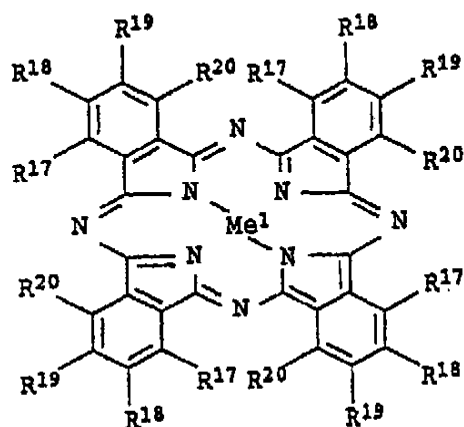
25

alespoň 4 zbytky R^1 až R^{16} nezávisle na sobě znamenají zbytek obecného vzorce $W-X^1$, kde W znamená chemickou vazbu, atom kyslíku, atom síry, iminoskupinu, alkyliminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo fenyliminoskupinu a X^1 znamená alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku nebo cykloalkylovou skupinu s 3 až 10 atomy uhlíku, která je popřípadě přerušena jedním až čtyřmi atomy kyslíku v etherové funkci a může být substituována fenylem, adamantyl nebo popřípadě substituovaný fenyl, heterocyklické, nasycené pěti-, šesti- nebo sedmičlenné kruhy, které mohou obsahovat v kruhu ještě jeden nebo dva další atomy dusíku a/nebo jeden další atom kyslíku nebo atom síry, které jsou popřípadě substituovány
35 jednonásobně až trojnásobně alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylem, benzylem nebo fenethylem a které jsou vázány prostřednictvím atomu dusíku kruhu na kruh benzenový, a

35

40 popřípadě ostatní zbytky R^1 až R^{16} znamenají atom vodíku, halogenu, hydroxysulfonylovou nebo dialkylsulfamoylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku.

Vhodné ftalokyaniny dále zahrnují například sloučeniny obecného vzorce Ib



(Ib),

ve kterém

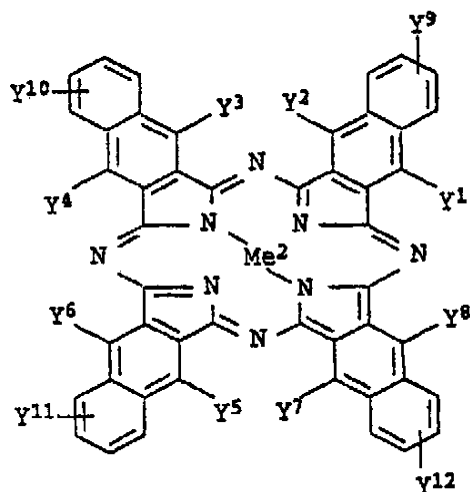
5 R^{17} a R^{18} nebo R^{18} a R^{19} nebo R^{19} a R^{20} dohromady znamenají vždy jeden ze zbytků vzorce $X^2-C_2H_4-X^3$, kde jeden z obou zbytků X^2 a X^3 znamená kyslík a druhý iminoskupinu nebo alkyliminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, a

10 R^{19} a R^{20} nebo R^{17} a R^{20} nebo R^{17} a R^{18} nezávisle na sobě znamenají atom vodíku nebo halogenu a

10 Me^1 má výše uvedený význam.

15 Další vhodné ftalokyaniny jsou, pokud nebyly zmíněny již mezi výše uvedenými ftalokyaniny, popsány v patentovém spisu US 5 526 516 pod obecným vzorcem I a v příkladu tabulce 3 jakož i v US 5 703 229 pod obecným vzorcem II a v příkladu v tabulce 3.

Vhodné ftalokyaniny zahrnují sloučeniny obecného vzorce II



(II),

ve kterém

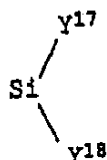
20 Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Y^7 a Y^8 znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, hydroxyskupinu, alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu se 3 až 10 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, přičemž uvedené alkylové skupiny mohou být přerušeny vždy 1 až 4 atomy kyslíku v etherové funkci a popřípadě jsou substituovány

25 fenylem, heterocyklické, nasycené pěti-, šesti- nebo sedmičlenné kruhy, které mohou obsahovat v kruhu ještě jeden nebo dva další atomy dusíku a/nebo jeden další atom kyslíku nebo atom síry, které jsou popřípadě substituovány jednonásobně až trojnásobně alkylovou

skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylem, benzylem nebo fenethylem, a které jsou prostřednictvím atomu dusíku kruhu vázány na benzenový kruh,

- 5 Y^9 , Y^{10} , Y^{11} a Y^{12} znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku nebo alkoxykupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, přičemž uvedené alkylové skupiny mohou být přerušeny 1 až 4 atomy kyslíku v etherové funkci, atom halogenu hydroxy-sulfonylovou nebo dialkylsulfamoylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

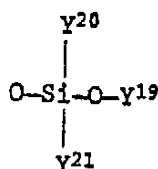
Me^2 znamená Me^1 nebo zbytek



10

ve kterém

- 15 Y^{17} a Y^{18} nezávisle na sobě znamenají hydroxyskupinu, alkoxykupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 20 atomy uhlíku, alkenyloxyskupinu se 3 až 20 atomy uhlíku nebo zbytek obecného vzorce



ve kterém

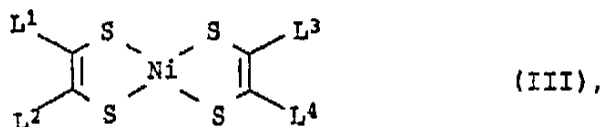
- 20 Y^{19} znamená alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 20 atomy uhlíku nebo alkandienylovou skupinu se 4 až 20 atomy uhlíku a Y^{20} a Y^{21} nezávisle na sobě znamenají alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 12 atomy uhlíku nebo výše zmíněný zbytek OY^{19} .

- 25 Zvláštní význam mají přitom naftalokyaniny obecného vzorce II, v nichž alespoň jeden zbytek Y^1 až Y^8 není atom vodíku.

Další vhodné naftalokyaniny jsou, pokud nebyly zmíněny již mezi výše uvedenými naftalokyaniny, popsány v US 5 526 516 pod obecným vzorcem II a na příkladech v tabulce 4 jakož i v US 5 703 229 pod obecným vzorcem III a na příkladech v tabulce 4.

30

Vhodné komplexy niklu s dithiolem zahrnují například sloučeniny obecného vzorce III

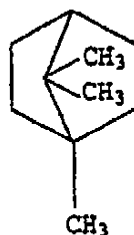


ve kterém

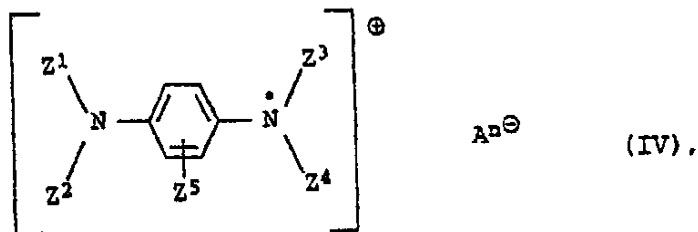
- 35 L^1 , L^2 , L^3 a L^4 nezávisle na sobě znamenají alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, která je popřípadě přerušena 1 až 4 atomy kyslíku v etherové funkci, fenyl, alkylfenylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku v alkylové části, alkoxyfenylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku v alkoxylové části, přičemž uvedené alkylové skupiny mohou být přerušeny 1 až 4 atomy kyslíku v etherové funkci, nebo

40

L^1 a L^2 a/nebo L^3 a L^4 dohromady znamenají zbytek vzorce

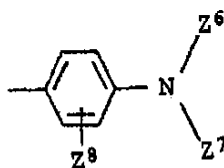


Vhodné aminiové sloučeniny zahrnují například sloučeniny obecného vzorce IV



5 ve kterém

Z^1 , Z^2 , Z^3 a Z^4 nezávisle na sobě znamenají alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, která je popřípadě přerušena 1 až 4 atomy kyslíku v etherové funkci, alkanoylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku nebo zbytek obecného vzorce



10

ve kterém

Z^6 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, která je popřípadě přerušena 1 až 4 atomy kyslíku v etherové funkci, nebo alkanoylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku,

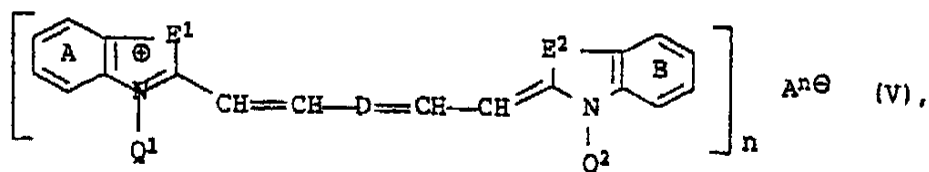
15

Z^7 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, která je popřípadě přerušena 1 až 4 atomy kyslíku v etherové funkci, a

20 Z^8 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, která je popřípadě přerušena 1 až 4 atomy kyslíku v etherové funkci, nebo atom halogenu a

A^{n-} znamená ekvivalent anionu.

25 Vhodná methinová barviva zahrnují například sloučeniny obecného vzorce V

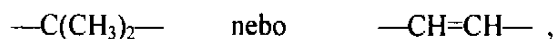


ve kterém

kruhy A a B nezávisle na sobě jsou popřípadě benzoanelovány a mohou být substituovány,

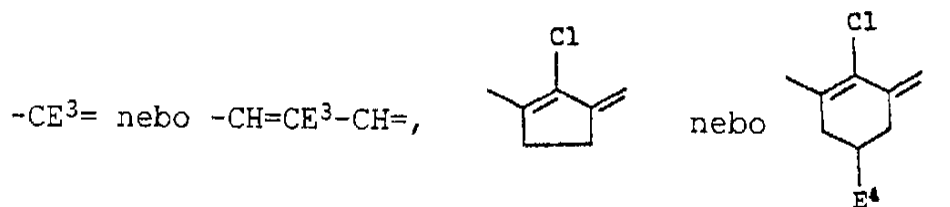
30

E^1 a E^2 znamenají nezávisle na sobě atom kyslíku, atom síry, iminoskupinu nebo zbytek obecného vzorce



5

D znamená zbytek obecného vzorce



ve kterém

10 E^3 znamená atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku, atom chloru nebo atom bromu a

E^4 znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku,

15 Q^1 a Q^2 jsou nezávisle na sobě fenyl, cykloalkylová skupina s 5 až 7 atomy uhlíku, alkylová skupinou s 1 až 12 atomy uhlíku, která může být přerušena 1 až 3 atomy kyslíku v etherové funkci a popřípadě substituována hydroxyskupinou, atomem chloru, atomem bromu, karbo-

20 xylem, alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku v alkoxylové části, akryloyloxy-

skupinou, methakryloyloxyskupinou, hydroxysulfonylem, alkanoylaminovou skupinou s 1 až 7 atomy uhlíku, alkylkarbamoylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylové části, alkylkarbamoyloxylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku v alkylové části nebo zbytkem obecného vzorce $G^+(K)_3$,

v němž G znamená atom dusíku nebo atom fosforu a

25

K znamená fenyl, cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku,

A^{n-} znamená ekvivalent aniontu a

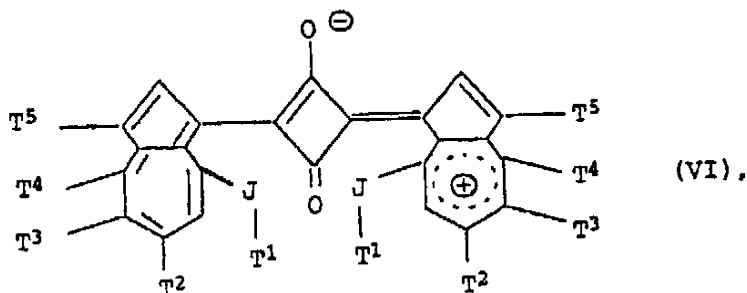
30

n znamená 1, 2 nebo 3.

Vhodnými barvivy založenými na kyselině kvadrátové jsou například takové sloučeniny, které jsou uvedeny v US 5 526 516 pod obecným vzorcem III a uvedeny na příkladech v tabulce 2, jakož i v US patentovém spisu č. 5 703 229 pod obecným vzorcem IV a na příkladech v tabulce 2.

35

Vhodnými barvivy založenými na kyselině kvadrátové jsou také barviva založená na kyselině azulenkvadrátové, která například zahrnují sloučeniny dále uvedeného obecného vzorce VI



40

ve kterém

J je alkýlenová skupina s 1 až 12 atomy uhlíku,

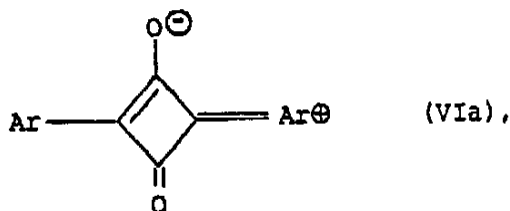
5 T^1 je atom vodíku, atom halogenu, aminoskupina, hydroxyskupina, alkoxy skupina s 1 až 12 atomy uhlíku, fenyl, substituovaný fenyl, karboxyl, alkoxykarbonylová skupina s 1 až 12 atomy uhlíku, kyanoskupina nebo zbytek obecného vzorce $-NT^7-CO-T^6$, $-CO-NT^6T^7$ nebo $O-CO-NT^6T^7$,

10 v němž T^6 a T^7 nezávisle na sobě jsou atom vodíku, alkylová skupina s 1 až 12 atomy uhlíku, cykloalkylová skupina s 5 až 7 atomy uhlíku, fenyl, 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl nebo cyklohexylaminokarbonyl, a

15 T^2 , T^3 , T^4 a T^5 nezávisle na sobě jsou atom vodíku nebo alkylová skupina s 1 až 12 atomy uhlíku, která je substituována popřípadě atomem halogenu, aminoskupinou, alkoxylovou skupinou s 1 až 12 s atomy uhlíku, fenylem, substituovaným fenylem, karboxylem, alkoxykarbonylovou skupinou s 1 až 12 atomy uhlíku v alkoxylové části nebo kyanoskupinou,

20 za předpokladu, že když T^5 znamená atom vodíku, pak kruhové pozice substituentů $J-T^1$ a T^4 mohou být spleteny také proti sobě na jednom nebo obou azulenových kruzích uvnitř azulenového kruhu.

Vhodnými barvivy založenými na kyselině kvadrátové jsou například také takové sloučeniny, které zahrnují sloučeniny dále uvedeného obecného vzorce VIa,



25

ve kterém

30 Ar jsou nezávisle na sobě popřípadě alkoxylovou skupinou s 1 až 20 atomy uhlíku, alkylaminovou skupinou s 1 až 20 atomy uhlíku, dialkylaminovou skupinou s 1 až 20 atomy uhlíku nebo alkylthioskupinou s 1 až 20 atomy uhlíku substituovaný aromatický nebo heteroaromatický pěti- nebo šestičlenný kruh, jako například fenyl, naftyl, thiofen, pyridin nebo thiazol. Alkylové skupiny mohou být přerušeny 1 až 4 atomy kyslíku v etherové funkci a popřípadě jsou substituovány fenylem.

35 Ar je výhodně fenyl, který je mono-, di- popřípadě trisubstituován v pozici 2, 2,4 nebo 2,4,6 uvedenými zbytky. Zejména jsou tyto zbytky stejné při několikanásobné substituci fenylu. Obzvláště přicházejí v úvahu takové sloučeniny, v nichž jsou stejné oba Ar.

40 Vhodnými barvivy založenými na kyselině krokonové jsou například takové sloučeniny, které jsou uvedeny v US 5 526 516 pod obecným vzorcem IV a uvedeny na příkladech v tabulce 5.

Všechny vyskytující se alkylové, alkýlenové nebo alkenylové zbytky, vyskytující v obecných vzorcích výše, mohou být jak přímé, tak také rozvětvené.

45 V obecném vzorci Ia, II, III, IV nebo VIa jsou vhodné alkylové zbytky s 1 až 20 atomy uhlíku, které jsou popřípadě přerušeny 1 až 4 atomy kyslíku v etherové funkci, například methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sek.-butyl, terc.-butyl, pentyl, isopentyl, neopentyl, terc.-pentyl, hexyl, 2-methylpentyl, heptyl, oktyl, 2-ethylhexyl, isooktyl, nonyl, isononyl, decyl, isodecyl, undecyl, dodecyl, tridecyl, 3,5,5,7-tetramethylnonyl, isotridecyl (výše uvedený iso-

oktyl, isononyl, isodecyl a isotridecyl je triviální název a pochází z oxosyntézou získaných alkoholů, srovnej k tomu Ullmannovu Encyklopädie der technischen Chemie, 4. vydání, svazek 7, strany 215 až 217, jakož i svazek 11, strany 435 a 436), tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, oktadecyl, nonadecyl, eikosyl, 2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, 2-propoxyethyl, 2-isopropoxyethyl, 2-butoxyethyl, 2- nebo 3-methoxypropyl, 2- nebo 3-ethoxypropyl, 2- nebo 3-propoxypropyl, 2- nebo 3-butoxypropyl, 2- nebo 4-methoxybutyl, 2- nebo 4-ethoxybutyl, 2- nebo 4-propoxybutyl, 2- nebo 4-butoxybutyl, 3,6-dioxaheptyl, 3,6-dioxaoktyl, 4,8-dioxanonyl, 3,7-dioxaoktyl, 3,7-dioxanonyl, 4,7-dioxaoktyl, 4,7-dioxanonyl, 4,8-dioxadecyl, 3,6,8-trioxadecyl, 3,6,9-trioxaundecyl, 3,6,9,12-tetraoxatridecyl nebo 3,6,9,12-tetraoxatetradecyl.

V obecném vzorci Ia nebo II jsou vhodnými cykloalkylovými zbytky s 3 až 10 atomy uhlíku rozvětvené nebo nerozvětvené cykloalkylové zbytky, které jsou eventuálně přerušeny 1 až 4 atomy kyslíku v etherové funkci, například cyklopropyl, cyklobutyl, cyklopentyl, tetrahydrofuranyl, cyklohexyl, tetrahydropyranyl, cykloheptyl, oxepanyl, 1-methylcyklopropyl, 1-ethylcyklopropyl, 1-propylcyklopropyl, 1-butylcyklopropyl, 1-pentylcyklopropyl, 1-methyl-1-butylcyklopropyl, 1,2-dimethylcyklopropyl, 1-methyl-2-ethylcyklopropyl, cyklooktyl, cyklononyl nebo cyklodecyl.

V obecném vzorci Ia, Ib nebo II jsou vhodné arylové zbytky s 6 až 20 atomy uhlíku v AIO-arylové skupině s 6 až 20 atomy uhlíku, Al-NH-arylové skupině s 6 až 20 atomy uhlíku nebo AlN-(arylová skupina s 6 až 20 atomy uhlíku)₂ ve významu Me¹ popřípadě Me² například případně s až se dvěma alkylovými skupinami s 1 až 7 atomy uhlíku, až se třemi alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku, až se čtyřmi alkylovými skupinami s 1 až 3 atomy uhlíku nebo až s pěti methylovými nebo ethylovými zbytky substituovaný fenyl nebo popřípadě s až dvěma alkylovými skupinami s 1 až 5 atomy uhlíku, až třemi alkylovými skupinami s 1 až 3 atomy uhlíku, až čtyřmi methylovými nebo ethylovými zbytky substituovaný naftyl, přičemž takové jsou popřípadě přítomné alkylové substituenty jsou již definovány ve výše uvedených alkylových zbytcích s 1 až 20 atomy uhlíku.

V obecném vzorci Ia, Ib nebo II se odvozují vhodné N-Het ve skupinách AlN-Het ve významu Me¹ popřípadě Me² například z pyrrolu, pyrrolidinu, pyrazolu, pyrazolidinu, imidazolu, imidazolinu, 1H-1,2,3-triazolu, 1,2,3-triazolidinu, 1H-1,2,4-triazolu, 1,2,4-triazolidinu, pyridinu, piperidinu, pyrazinu, piperazinu, pyridazin, morpholinu, 1H-azepinu, 2H-azepinu, azepanu, oxazolu, oxazolidinu, thiazolu, thiazolidinu, 1,2,3-, 1,2,4- nebo 1,3,4-oxadiazolu, 1,2,3-, 1,2,4- nebo 1,3,4-oxadiazolidinu, 1,2,3-, 1,2,4- nebo 1,3,4-thiadiazolu nebo 1,2,3-, 1,2,4- nebo 1,3,4-thiadiazolidinu, přičemž heterocyklické kruhy jsou popřípadě substituovány jednonásobně až trojnásobně alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylem, benzylem nebo fenethylem. Přiměřené, popřípadě v úvahu přicházející alkylové zbytky s 1 až 4 atomy uhlíku byly uvedeny již výše při alkylových zbytcích s 1 až 20 atomy uhlíku.

V obecném vzorci Ia nebo II se odvozují vhodné heterocyklické, kruh vytvářející zbytky pro R¹ až R¹⁶ popřípadě Y¹ až Y⁸ od heterocyklických, nasycených pěti-, šesti- nebo sedmičlenných kruhů, které mohou obsahovat v kruhu ještě jeden nebo dva další atomy dusíku a/nebo jeden další atom kyslíku nebo síry, jako je například pyrrolidin, pyrazolidin, imidazolin, 1,2,3-triazolidin, 1,2,4-triazolidin, piperidin, piperazin, morfolin, azepan, oxazolidin, thiazolidin, 1,2,3-, 1,2,4- nebo 1,3,4-oxadiazolidin nebo 1,2,3-, 1,2,4- nebo 1,3,4-thiadiazolidin, přičemž heterocyklické kruhy jsou popřípadě substituovány jednonásobně až trojnásobně alkylovou skupinou s 1 až 4 atomy uhlíku, fenylem, benzylem nebo fenethylem. Přiměřené, popřípadě v úvahu přicházející alkylové zbytky s 1 až 4 atomy uhlíku byly uvedeny již výše při alkylových zbytcích s 1 až 20 atomy uhlíku.

V obecném vzorci Ia, II nebo VIa je vhodná alkylová skupina s 1 až 20 atomy uhlíku, která je substituována fenylem, jako například benzyl nebo 1- nebo 2-fenethyl.

V obecném vzorci II, III, IV nebo VIa jsou vhodné alkoxylové zbytky s 1 až 20 atomy uhlíku, které jsou přerušeny popřípadě 1 až 4 atomy kyslíku v etherové funkci, například methoxy- skupina, ethoxyskupina, propoxyskupina, isopropoxyskupina, butoxyskupina, isobutoxyskupina, pentyloxyskupina, hexyloxyskupina, heptyloxyskupina, oktyloxyskupina, 2-ethylhexyloxy- skupina, isooktyloxyskupina, nonyloxyskupina, isononyloxyskupina, decyloxyskupina, iso- decyloxyskupina, undecyloxyskupina, dodecyloxyskupina, tridecyloxyskupina, isotridecyloxy- skupina, tetradecyloxyskupina, pentadecyloxyskupina, hexadecyloxyskupina, heptadecyloxy- skupina, oktadecyloxyskupina, nonadecyloxyskupina, eiksyloxyskupina, 2-methoxyethoxy- skupina, 2-ethoxyethoxyskupina, 2-propoxyethoxyskupina, 2-isopropoxyethoxyskupina, 2- butoxyethoxyskupina, 2- nebo 3-methoxypropoxyskupina, 2- nebo 3-ethoxypropoxyskupina, 2- nebo 3-propoxypropoxyskupina, 2- nebo 3-butoxypropoxyskupina, 2- nebo 4-methoxybutoxy- skupina, 2- nebo 4-ethoxybutoxyskupina, 2- nebo 4-propoxybutoxyskupina, 2- nebo 4-butoxy- butoxyskupina, 3,6-dioxaheptyloxyskupina, 3,6-dioxaoktyloxyskupina, 4,8-dioxanonyloxysku- pina, 3,7-dioxaoktyloxyskupina, 3,7-dioxanonyloxyskupina, 4,7-dioxaoktyloxyskupina, 4,7- dioxanonyloxyskupina, 4,8-dioxadecyloxyskupina, 3,6,8-trioxadecyloxyskupina, 3,6,9-tri- oxaundecyloxyskupina, 3,6,9,12-tetraoxatridecyloxyskupina nebo 3,6,9,12-tetraoxatetradecyl- oxyskupina.

V obecném vzorci II nebo VIa je vhodná alkoxylová skupina s 1 až 20 atomy uhlíku, která je substituována fenylem, například benzyloxyskupina nebo 1- nebo 2-fenylethoxyskupina.

V obecném vzorci Ia, III nebo VI je vhodný substituovaný fenyl, například alkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, alkoxylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, hydroxyskupinou nebo ato- mem halogenu substituovaným fenylem. Zpravidla se mohou přitom vyskytovat 1 až 3 sub- stituenty. Zvláště je fenyl s 1 nebo 2 substituenty substituován alkylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku nebo alkoxylovou skupinou s 1 až 6 atomy uhlíku. Při monosubstituci se nalézá substi- tuent zejména v poloze para. Při disubstituci jsou substituenty zejména v pozicích 2,3, 2,4, 3,4 a 3,5.

Atom halogenu v obecném vzorci Ib, II, IV nebo VI je například fluor, chlor nebo brom.

Zbytky W v obecném vzorci Ia jakož i X^2 nebo X^3 v obecném vzorci Ib jsou například methyl- iminoskupina, ethyliminoskupina, propyliminoskupina, isopropyliminoskupina nebo butylimino- skupina.

Zbytky R^1 až R^{16} v obecném vzorci Ia jakož i Y^9 až Y^{12} v obecném vzorci II jsou například dimethylsulfamoyl, diethylsulfamoyl, dipropylsulfamoyl, dibutylsulfamoyl nebo N-methyl-N- ethylsulfamoyl.

Alkenylová skupina s 2 až 20 atomy uhlíku jakož i alkandienylová skupina se 4 až 20 atomy uhlí- ku v obecném vzorci II je například vinyl, allyl, prop-1-en-1-yl, methallyl, ethallyl, but-3-en- 1-yl, pentenyl, pentadienyl, hexadienyl, 3,7-dimethylokta-1,6-dien-1-yl, undec-10-en-1-yl, 6,10-dimethylundeca-5,9-dien-2-yl, oktadec-9-en-1-yl, oktadeca-9,12-dien-1-yl, 3,7,11,25- tetramethylhexadec-1-en-3-yl nebo eikos-9-en-1-yl.

Alkenyloxylová skupina se 3 až 20 atomy uhlíku v obecném vzorci II je například allyloxy- skupina, methallyloxyskupina, but-3-en-1-yloxyskupina, undec-10-en-1-yl-oxyskupina, okta- dec-9-en-1-yloxyskupina nebo eikos-9-en-1-yloxyskupina.

Z^6 v obecném vzorci IV znamená například formyl, acetyl, propionyl, butyryl, isobutyryl, penta- noyl, hexanoyl, heptanoyl, oktanoyl nebo 2-ethylhexanoyl.

Když jsou substituovány kruhy A a/nebo B v obecném vzorci V, pak mohou přicházet v úvahu jako substituenty například alkylová skupina s 1 až 6 atomy uhlíku, fenylalkoxy- skupina s 1 až 6 atomy uhlíku, fenoxyskupina, atom halogenu, hydroxyskupina, aminoskupina, mono- nebo

dialkylaminoskupina s 1 až 6 atomy uhlíku nebo kyanoskupina. Kruhy jsou přitom zpravidla substituovány jedno- až trojnásobně.

5 Zbytky E^3 , E^4 , Q^1 a Q^2 v obecném vzorci V jsou například methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sek.-butyl, pentyl, isopentyl, neopentyl, terc.-pentyl nebo hexyl.

10 Zbytky Q^1 a Q^2 jsou dále například hexyl, 2-methyl- pentyl, heptyl, oktyl, 2-ethylhexyl, iso-oktyl, nonyl, isononyl, decyl, isodecyl, undecyl, dodecyl, cyklopentyl, cyklohexyl, 2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, 2- nebo 3-methoxypropyl, 2- nebo 3-ethoxypropyl, 2-hydroxyethyl, 2- nebo 3-hydroxypropyl, 2-chlorethyl, 2-bromethyl, 2- nebo 3-chlorpropyl, 2- nebo 3-brompropyl, 2-ethoxykarbonyl, 2- nebo 3-propoxykarbonyl, 2-methoxykarbonylethyl, 2-ethoxykarbonylethyl, 2- nebo 3-methoxykarbonylpropyl, 2- nebo 3-ethoxykarbonylpropyl, 2-akryloyloxyethyl, 2- nebo 3-akryloyloxypropyl, 2-methakryloyloxyethyl, 2- nebo 3-methakryloyloxypropyl, 2-hydroxysulfonylethyl, 2- nebo 3-hydroxysulfonylpropyl, 2-acetylamin-
15 ethyl, 2- nebo 3-acetylaminopropyl, 2-methylkarbamoylethyl, 2-ethylkarbamoylethyl, 2- nebo 3-methylkarbamoylpropyl, 2- nebo 3-ethylkarbamoylpropyl, 2-methylkarbamoyloxyethyl, 2-ethylkarbamoyloxyethyl, 2- nebo 3-methylkarbamoyloxy- propyl, 2- nebo 3-ethylkarbamoyloxypropyl, 2-(tri- methylamonium)ethyl, 2-(triethylamonium)ethyl, 2- nebo 3-(tri- methylamonium)propyl, 2- nebo 3-(triethylamonium)propyl, 2-(trifenylfosfonium)ethyl nebo
20 2- nebo 3-(trifenylfosfonium)propyl.

25 A^{n-} v obecném vzorci IV nebo V se odvozuje například od aniontů organických nebo anorganických kyselin. Obzvláště výhodné jsou přitom například methansulfonat, 4-methylbenzensulfonat, acetat, trifluoracetat, heptafluorbutyrat, chlorid, bromid, jodid, perchlorat, tetrafluorborat, nitrat, hexafluorfosfat nebo tetrafenylborat.

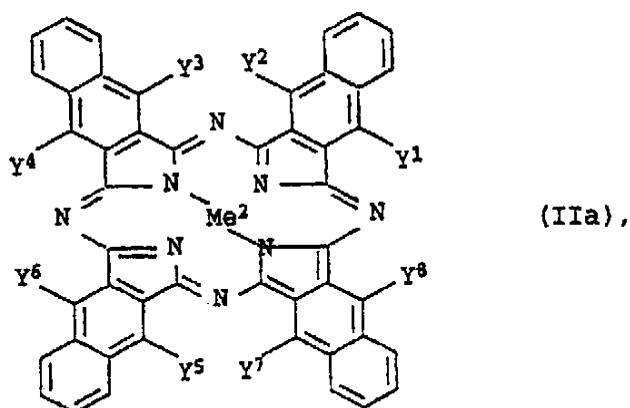
Zbytky J v obecném vzorci VI jsou například methylen, ethylen, 1,2- nebo 1,3-propylen, 1,2-, 1,3-, 2,3- nebo 1,4-butylen, pentametylen, hexametylen, heptametylen, oktametylen, nonametylen, dekametylen, undekametylen nebo dodekametylen.

30 Zbytky T^2 , T^3 , T^4 a T^5 v obecném vzorci VI jsou například methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sek.-butyl, terc.-butyl, pentyl, isopentyl, neopentyl, terc.-pentyl, 2-methylbutyl, hexyl, 2-methylpentyl, heptyl, oktyl, 2-ethylhexyl, iso-oktyl, nonyl, isononyl, decyl, undecyl, dodecyl, fluormethyl, chlormethyl, difluormethyl, trifluormethyl, trichlormethyl, 2-fluorethyl, 2-chlor-
35 ethyl, 2-bromethyl, 1,1,1-trifluorethyl, heptafluorpropyl, 2-bromethyl, 1,1,1-trifluormethyl, heptafluorpropyl, 4-chlorbutyl, 5-fluorpentyl, 6-chlorhexyl, kyanmethyl, 2-kyanethyl, 3-kyanpropyl, 2-kyanbutyl, 4-kyanbutyl, 5-kyanpentyl, 6-kyanhexyl, 2-aminoethyl, 2-aminopropyl, 3-aminopropyl, 2-aminobutyl, 4-aminobutyl, 5-aminopentyl, 6-aminohexyl, 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, 3-hydroxypropyl, 2-hydroxybutyl, 4-hydroxybutyl, 5-hydroxypentyl, 6-hydroxyhexyl, 2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, 2-propoxyethyl, 2-isopropoxyethyl, 2-butoxyethyl, 2-methoxypropyl, 2-ethoxypropyl, 3-ethoxypropyl, 4-ethoxybutyl, 4-iso-
40 propoxybutyl, 5-ethoxypentyl, 6-methoxyhexyl, benzyl, 1-fenethyl, 2-fenethyl, 4-chlorbenzyl, 4-methoxybenzyl, 2-(4-methylfenyl)ethyl, methoxykarbonyl, 2-ethoxykarbonyl, 3-propoxykarbonyl, 4-butoxykarbonyl, 5-karboxypentyl, 6-karboxyhexyl, methoxykarbonylmethyl, ethoxykarbonylmethyl, 2-methoxykarbonylethyl, 2-ethoxykarbonylethyl, 3-methoxykarbonyl-
45 propyl, 3-ethoxykarbonylpropyl, 4-methoxykarbonylbutyl, 4-ethoxykarbonylbutyl, 5-methoxykarbonylpentyl, 5-ethoxykarbonylpentyl, 6-methoxykarbonylhexyl nebo 6-ethoxykarbonylhexyl.

50 T^1 v obecném vzorci VI je například methoxykarbonyl, ethoxykarbonyl, propoxykarbonyl, isopropoxykarbonyl, butoxykarbonyl, isobutoxykarbonyl, sek.-butoxykarbonyl, terc.-butoxykarbonyl, pentyloxykarbonyl, isopentyloxykarbonyl, neopentyloxykarbonyl, terc.-pentyloxykarbonyl, hexyloxykarbonyl, heptyloxykarbonyl, oktyloxykarbonyl, iso-oktyloxykarbonyl, nonyloxykarbonyl, isononyloxykarbonyl, decyloxykarbonyl, isodecyloxykarbonyl, undecyloxykarbonyl, dodecyloxykarbonyl, methoxyskupina, ethoxyskupina, propoxyskupina, isopropoxyskupina, butoxy-

skupina, isobutoxyskupina, pentyloxyskupina, hexyloxyskupina, acetylamino, karbamoyl, mono- nebo dimethylkarbamoyl, mono- nebo diethylkarbamoyl, monocyklohexylkarbonyl, fenyلكarbamoyl, dimethylkarbamoyloxyskupina nebo diethylkarbamoyloxyskupina.

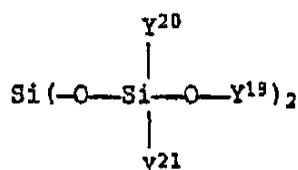
- 5 Jako značkovací látky jsou dále zvláště výhodné naftalokyaniny obecného vzorce IIa



ve kterém

- 10 $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Y^7$ a Y^8 nezávisle na sobě jsou atom vodíku, hydroxyskupina, alkylová skupina s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxylová skupina s 1 až 20 atomy uhlíku a

Me^2 má význam definovaný u Me^1 nebo odpovídá zbytku



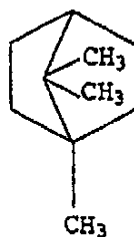
ve kterém

- 15 R^{19} je alkylová skupina s 1 až 13 atomy uhlíku nebo alkandienylová skupina s 10 až 20 atomy uhlíku a

- 20 Y^{20} a Y^{21} jsou nezávisle na sobě alkylová skupina s 1 až 13 atomy uhlíku nebo alkenylová skupina se 2 až 4 atomy uhlíku.

- 25 Zvláště výhodné jsou zde naftalokyaniny obecného vzorce IIa, v nichž $Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6, Y^7$ a Y^8 znamenají nezávisle na sobě hydroxyskupinu, alkoxylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku, obzvláště alkoxylovou skupinu s 1 až 10 atomy uhlíku. Alkoxylové zbytky mohou být přitom stejné nebo rozlišné. Dále jsou zvláště výhodné naftalokyaniny obecného vzorce IIa, v nichž Me^2 znamená dvakrát atom vodíku.

- 30 Jako značkovací látky jsou dále zdůrazněny komplexy niklu s dithiolem obecného vzorce III, v nichž L^1, L^2, L^3 a L^{42} znamenají nezávisle na sobě feny, alkylfenylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku v alkylové části, alkoxyfenylovou skupinu s 1 až 20 atomy uhlíku v alkoxylové části nebo hydroxyskupinou a alkylovou skupinou s 1 až 20 atomy uhlíku substituovaný feny, nebo L^1 a L^2 , jakož i L^3 a L^4 dohromady znamenají zbytek obecného vzorce



Zvláště výhodné jsou zde přitom komplexy niklu s dithiolem obecného vzorce III, v nichž L^1 a L^4 znamená právě fenyl a L^2 a L^4 zbytek obecného vzorce $4-(C_2H_5-C(CH_3)_2)-C_6H_4$.

- 5 Výhodně jsou použity ve vynalezeném způsobu a v přednostních formách provedení jako značkovací látky výše ukázané ftalokyaniny obecného vzorce Ia, jakož i ftalokyaniny uvedené v patentovém spisu US 5 525 516 v tabulce 3, výše zmíněné naftalokyaniny obecného vzorce II, naftalokyaniny uvedené v patentovém spisu US 5 525 516 v tabulce 4 a zvláště výhodně výše ukázané naftalokyaniny obecného vzorce IIa. Zvláště výhodné jsou zde ftalokyaniny a naftalokyaniny, v nichž Me^1 popřípadě Me^2 znamená dvakrát atom vodíku.

Ve spektrálním rozsahu od 600 do asi 850 nm se přitom obvykle používá ftalokyaninů, ve spektrálním rozsahu od 5 do asi 800 nm se obvykle používá naftalokyaninů.

- 15 Ftalokyaniny obecného vzorce Ia jsou známy a jsou popsány například v DE-B 1 073 739 nebo EP-A 155 780 nebo mohou být získány podle známých způsobů, jaké jsou nacházejí použití při výrobě ftalokyaninů nebo naftalokyaninů a které popsal například F. H. Moser a A. L. Thomas v „The Phthalocyanines“, CRC Press, Boca Rota, Florida (1983) nebo J. Am. Chem. Soc., 106, 7404 – 7410 (1984). Ftalokyaniny obecného vzorce Ib jsou rovněž o sobě známy a jsou popsány například v EP-A 155 780 nebo mohou být získány podle způsobů výše popsaných ve zmíněném stavu techniky (Moser, J. Am. Chem. Soc.).

- 25 Naftalokyaniny obecného vzorce II jsou rovněž známy a jsou popsány například v EP-A 336 213, EP-A 358 080, GB-A 2 168 372 nebo GB-A 2 200 650 nebo mohou být získány podle způsobů známých z výše zmíněného stavu techniky (Moser, J. Am. Chem. Soc.).

Komplexy niklu s dithiolem obecného vzorce III jsou rovněž známy a na příkladech jsou popsány v EP-A 192 215.

- 30 Aminiové sloučeniny obecného vzorce IV jsou rovněž o sobě známy a jsou popsány například v US-A 3 484 467 nebo mohou být získány podle tam jmenovaných způsobů.

Methinová barviva obecného vzorce V jsou rovněž o sobě známa a jsou popsána například v EP-A 464 543 nebo mohou být získána podle tam jmenovaného způsobu.

- 35 Výroba barviva založeného na kyselině kvadrátové je popsána v patentových spisech US 5 525 516 a US 5 703 229 a v nich citované literatuře.

- 40 Výroba barviv založených na kyselině krokonové je popsána v patentu US 5 525 516 a v něm citované literatuře.

Barviva založená na kyselině azulenkvadrátové obecného vzorce VI jsou rovněž známa a jsou popsána například v EP-A 310 080 nebo US-A 4 990 649 nebo mohou být získána podle tam uvedených způsobů.

- 45 Kapaliny, které se mohou označit podle vynalezeného způsobu kombinací alespoň dvou výše blíže označených sloučenin jako značkovací látky, jsou obvykle organické kapaliny, například alkoholy, jako methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sek.-butanol,

pentanol, isopentanol, neopentanol nebo hexanol, glykoly, jako 1,2-ethylenglykol, 1,2- nebo 1,3-propylenglykol, 1,2-, 2,3- nebo 1,4-butylenglykol, di- nebo triethylenglykol nebo di- nebo tripropylenglykol, ethery, jako methyl-terc.-butylether, 1,2-ethylenglykolmono- nebo -di-methylether, 1,2-ethylenglykolmono- nebo -diethylether, 3-methoxypropanol, 3-isopropoxypropanol, tetrahydrofuran nebo dioxan,

ketony, jako aceton, methylethylketon nebo diacetonalkohol,

estery, jako methylester kyseliny octové, ethylester kyseliny octové, propylester kyseliny octové nebo butylester kyseliny octové,

alifatické nebo aromatické uhlovodíky, jako pentan, hexan, heptan, oktan, isooktan, petrolether, toluen, xylén, ethylbenzen, tetralin, dekalin, dimethylnaftalen nebo lakový benzín,

přírodní oleje, jako olivový olej, sójový olej, slunečnicový olej nebo přírodní nebo syntetické motorové, hydraulické nebo hnací oleje, například motorové oleje pro vozidla nebo šicí stroje, nebo brzdové kapaliny a

nerostné oleje, jako benzín, kerosín, dieselový olej nebo topný olej.

Zvlášť výhodně se použijí výše zmíněné sloučeniny k označení přírodních olejů, u nichž se vyžaduje současně označení, například z daňových důvodů. Aby se udržely nízké náklady označení, ale také aby se zminimalizovala možná vzájemná působení označených přírodních olejů s popřípadě předloženými jinými obsaženými látkami, usiluje se o to, aby množství značkovacích látek bylo co možná nejmenší. Další důvod k udržení co možná nejmenšího množství značkovacích látek, může spočívat v zamezení jejich možných škodlivých účinků, například na pohonné hmoty a výstupní výfukové plyny spalovacích motorů.

Jak je již výše zmíněno, existuje zde obecná snaha používat jako značkovací látky pro značení kapalin takové sloučeniny, které vykazují vysoký kvantitativní fluorescenční výtěžek, takže opět poskytují velký podíl kvant absorbovaného záření a kvant fluorescenčního záření.

Tyto sloučeniny, používané jako značkovací látky, se přidávají ke kapalinám v takovém množství, že se zaručuje spolehlivá detekce. Obvykle činí (vztaženo na hmotnost) celkový obsah značkovacích látek v značené kapalině od asi 0,1 do asi 5000 ppb, výhodně od 1 do 2000 ppb a zvláště výhodně od 1 do 1000 ppb.

K značení kapalin se přidávají sloučeniny, uvedené výše jako značkovací látky (popřípadě jejich kombinace z alespoň dvou značkovacích látek), všeobecně ve formě roztoku (zásobního roztoku). Obzvláště u přírodních olejů se hodí jako prostředek k přípravě tohoto zásobního roztoku zejména aromatické uhlovodíky, jako toluen, xylén nebo aromatické směsi s vysokou teplotou varu.

K vyloučení vysoké viskozity takových zásobních roztoků (a s tím spojeného špatného odměření a manipulace), volí se všeobecně celková koncentrace značkovacích látek od 0,5 až do 50 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost těchto zásobních roztoků.

Následně jsou zde definovány: rozsah(y) vlnových délek náležející značkovací látce M_μ , v němž (nichž) činí koeficient extinkce x % nebo více hodnoty absorpčního maxima značkovací látky M_μ , má (mají) být označován(y) jako „ x -%-interval vlnových délek“ $L_\mu(x)$. Například množství n značkovacích látek činí v rámci výhodné formy provedení 2 až 10 popřípadě 2 až 6 popřípadě 2 až 4, může μ akceptovat jemu odpovídající celé množství od 1 do 10 popřípadě od 1 do 6 popřípadě od 1 do 4 (odpovídající značkovací látky $M_1, M_2, M_3, \dots, M_9, M_{10}$ popřípadě $M_1, M_2, M_3, \dots, M_5, M_6$ popřípadě M_1, M_2, M_3, M_4). Odpovídající intervaly jsou poté $L_1(x), L_2(x), \dots, L_9(x), L_{10}(x)$ popřípadě $L_1(x), L_2(x), \dots, L_5(x), L_6(x)$ popřípadě $L_1(x), L_2(x), L_3(x), L_4(x)$. Tyto intervaly jsou zpravidla souvislé, ale mohou však být také dokonce nesouvislé. Tak může sestávat speciální interval $L_\mu(x)$ také ze dvou nebo více dílčích intervalů, přičemž jejich celistvost (spojení) se potom označuje jako $L_\mu(x)$.

Podle značkovacích látek a/nebo označených kapalin se může individuálně volit hodnota x , popřípadě se může definovat absorpční rozsah značkovací látky M_μ , v závislosti na speciálních požadavcích. Tak mohou být smysluplné hodnoty pro x od například 10, 20, 25 nebo dokonce 50 snad při vysoké absorpci skrze označenou kapalinu. Naopak u značkovacích látek s vysokou schopností absorpce a/nebo u označených kapalin, které vykazují v posuzovaném rozsahu vlnových délek jen nepatrnou nebo žádnou rušivou absorpci, mohou být dostatečné již hodnoty pro x od například 5 nebo 3. Jako odpovídající těmto hodnotám pro x jsou poté označovány intervaly vlnových délek například skrze L_3 (10) popřípadě L_3 (20) popřípadě L_3 (25), v nichž koeficient extinkce značkovací látky M_3 činí alespoň 10 popřípadě 20 popřípadě 25 % hodnoty absorpčního maxima M_3 . Obdobně jsou definovány intervaly vlnových délek například skrze L_3 (5) popřípadě L_3 (3), v nichž koeficient extinkce značkovací látky M_3 činí alespoň 5 popřípadě 3 % hodnoty absorpčního maxima M_3 . Může být dokonce smysluplné použít uvnitř souboru značkovacích látek různé hodnoty x . Pro zjednodušení se napíše níže místo $L_\mu(x)$ (pro x -%—interval značkovací látky M_μ) toliko L_μ .

Dále se jako základ definice intervalu $L_\mu(x)$ různých zřejmých značkovacích látek M_μ podle tohoto vynálezu, použijí za srovnatelných podmínek určitá absorpční spektra, která mohou být upravena vzhledem k základní hodnotě použitého cílového rozpouštědla.

Jako odpovídající provedení shora se může označit interval vlnových délek, v němž leží absorpční maximum značkovací látky M_μ , rovněž také interval $L_\mu(x)$. Zde se může potom akceptovat x , podle požadavku, hodnoty například 80, 90, 95 nebo také 99.

Pro vzorový případ šesti různých značkovacích látek M_1, M_2, M_3, M_4, M_5 a M_6 , odpovídající výhodné formě provedení, v níž počet n značkovacích látek předpokládá hodnotu šest, se udávají intervaly L_1, L_2, L_3, L_4, L_5 a L_6 . Rozsahy překrytí intervalů jsou matematicky vyjádřitelné jejich průměrným množstvím a jsou odpovídajícím způsobem označeny jako L_μ v. Další se systematicky sestavit jako:

- $$\begin{aligned} L_1 \cap L_2 &= L_{12} (\mu = 1, v = 2), \\ L_1 \cap L_3 &= L_{13} (\mu = 1, v = 3), \\ L_1 \cap L_4 &= L_{14} (\mu = 1, v = 4), \\ L_1 \cap L_5 &= L_{15} (\mu = 1, v = 5), \\ L_1 \cap L_6 &= L_{16} (\mu = 1, v = 6), \\ L_1 \cap L_3 &= L_{23} (\mu = 2, v = 3), \\ L_1 \cap L_4 &= L_{24} (\mu = 2, v = 4), \\ L_1 \cap L_5 &= L_{25} (\mu = 2, v = 5), \\ L_1 \cap L_6 &= L_{26} (\mu = 2, v = 6), \\ L_1 \cap L_4 &= L_{34} (\mu = 3, v = 4), \\ L_1 \cap L_5 &= L_{35} (\mu = 3, v = 5), \\ L_1 \cap L_6 &= L_{36} (\mu = 3, v = 6), \\ L_1 \cap L_5 &= L_{45} (\mu = 4, v = 5), \\ L_1 \cap L_6 &= L_{46} (\mu = 4, v = 6) \text{ a} \\ L_1 \cap L_6 &= L_{56} (\mu = 5, v = 6). \end{aligned}$$

Rozsahy překrytí intervalu L_μ se sebou samým ($L_{\mu v}$ s $v = \mu$) se mohou analogicky definovat jako:

- $$\begin{aligned} L_1 \cap L_1 &= L_{11} = L_1 (\mu = 1, v = 1), \\ L_2 \cap L_2 &= L_{22} = L_2 (\mu = 2, v = 2), \\ L_3 \cap L_3 &= L_{33} = L_3 (\mu = 3, v = 3), \\ L_4 \cap L_4 &= L_{44} = L_4 (\mu = 4, v = 4), \end{aligned}$$

$$L5 \cap L5 = L55 = L5 \ (\mu = 5, v = 5) \text{ a}$$

$$L6 \cap L6 = L66 = L6 \ (\mu = 6, v = 6).$$

Počet N možných rozsahů překrytí mezi právě dvěmi značkovacími látkami při celkem n značkovacích látkách se spočítá obecně k $N = n/2 \cdot (n-1)$. V předloženém případě pro n rovná se šest se udává 15 výše uvedených intervalů překrytí. Mělo by být zde pozorováno, že aktuální oblasti překrytí $L_{\mu v}$ (například $L34$) jsou přirozeně ekvivalentní k oblastem překrytí $L_{\mu v}$ (například $L34$) a tím nejsou dále pozorovány.

Podle tohoto vynálezu se má absorpční rozsah alespoň jedné značkovací látky překrývat s absorpčním rozsahem alespoň jedné další značkovací látky. Například šest značkovacích látek $M1$ až $M6$ znamená to, že alespoň jedna z 15 oblastí překrytí musí být rozdílná od prázdné množiny.

Je možno diskutovat například následující případy:

A) Všechny sousední intervaly vlnových délek L_{μ} a $L(\mu + 1)$ tvoří rozsahy překrytí (průměrná množina), které jsou rozdílné od prázdného množství, všechny nesousedící intervaly vlnových délek L_{μ} a L_v (v větší než $\mu + 1$) nemají „vyšší“ rozsahy překrytí (průměrné množství), tvoří také právě prázdnou množinu, to znamená:

$$L_{\mu v} \neq (\emptyset) \text{ pro } v = \mu + 1 \text{ nebo } v = \mu - 1 \text{ a}$$

$$A_v = (\emptyset) \text{ pro } v \neq \mu + 1 \text{ nebo } v \neq \mu - 1 \text{ („vyšší“ rozsahy překrytí).}$$

Ve výše uvedeném vzorovém případě to znamená, že se udávají jen rozsahy překrytí $L12$, $L23$, $L34$, $L45$ a $L56$ (a přirozeně rozsahy $L11$, $L22$, $L33$, $L44$, $L55$ a $L66$ ekvivalentně k intervalům $L1$, $L2$, $L3$, $L4$, $L5$ a $L6$). Všechny zbývající rozsahy překrytí tvoří prázdnou množinu. Použitím pěti zdrojů záření, které vydávají záření v tomto rozsahu překrytí, se tím dá aktivovat všech šest značkovacích látek $M1$ až $M6$ k vydání fluorescenčního záření, přičemž zdrojem záření se dají aktivovat dvě značkovací látky současně. Obecně jsou také aktivovány n značkovací látky M_{μ} zdroji záření $n-1$, které vydávají záření v rozsahu $L12$, $L13$, ..., $L(n-2)(n-1)$, $L(n-1)n$. Dále mají značkovací látky $M1$ a M_n (například $M6$) právě jen jednu ($L12$ popřípadě $L(n-1)n$, například $L56$) zbylou značkovací látku (například $M2$ až $M5$), vždy dvě oblasti překrytí (například mají M_{μ} rozsahy $L(\mu - 1)\mu$ a $L_{\mu}(\mu + 1)$).

B) Alespoň 1 značkovací látka M_{μ} má interval vlnových délek L_{μ} , který s intervalem vlnových délek $L(\mu + 2)$ značkovací látky $M(\mu + 2)$ tvoří „vyšší“ oblast překrytí $L_{\mu}(\mu + 2)$. Pokud se tato „vyšší“ oblast překrytí překrývá s intervalem vlnových délek $L(\mu + 1)$ značkovací látky $M(\mu + 1)$, což zpravidla nastává, poskytuje „trojitou“ oblast překrytí $L_{\mu}(\mu + 1)(\mu + 2)$ intervalů L_{μ} , $L(\mu + 1)$ a $L(\mu + 2)$. Použitím zdroje záření, který emituje záření v tomto rozsahu, se nechají zároveň značkovací látky M_{μ} , $M(\mu + 1)$ a $M(\mu + 2)$ vybudit k fluorescenčnímu záření. Matematicky se to dá vyjádřit jako:

$$L_{\mu v} \neq (\emptyset) \text{ pro } v = \mu + 2, \text{ to znamená } (L_{\mu}(\mu + 2) =)$$

$$L_{\mu} \cap L(\mu + 2) \neq (\emptyset), \text{ a}$$

$$L(\mu + 1) \cap [L_{\mu} \cap L(\mu + 2)] = L(\mu + 1) \cap L_{\mu} \cap L(\mu + 2) =$$

$$L_{\mu} \cap L(\mu + 1) \cap L(\mu + 2) = L_{\mu}(\mu - 1)(\mu + 2) \neq (\emptyset).$$

Ve výše uvedeném příkladu pro 6 značkovacích látek $M1$ až $M6$ to znamená, že například existuje oblast překrytí $L13$, která se překrývá s intervalem $L2$ (oblast překrytí $L22$), tvoří se také průniková množina $(L1 \cap L3) \cap L2 = L1 \cap L3 \cap L2 = L1 \cap L2 \cap L3$, která se, analogicky výše

uvedeným průnikovým množinám dvou intervalů, nechá zkrátit jako průniková množina L123 třetího intervalu (nebo obecně jako $L_{\mu} \vee \omega$) tří intervalů. Dále se dá bezprostředně zjistit, že platí:

$$L_{\mu} \vee \omega = L_{\mu} \omega \vee = L \vee \omega \mu = L \vee \mu \omega = L \omega \mu \vee = L \omega \vee \mu,$$

5

to znamená všechny „permutované“ oblasti jsou si ekvivalentní.

Použitím například tří zdrojů záření, které emitují záření v oblastech přesahu L123, L45 a L56 se dá všech 6 značkovacích látek M1 až M6 vybudit k emisi fluorescenčního záření, přičemž se
10 zdrojem záření a(L123) zároveň vybudí značkovací látky M1, M2 a M3 a zdrojem záření a(L45), respektive a(L56) zároveň vybudí značkovací látky M4 a M5 respektive M5 a M6. V posledním případě se alternativně může použít jeden zdroj záření, který neemituje záření v oblasti L56, ale například pouze v oblasti L66 až L56, tedy v intervalu L6 zmenšeném o oblast přesahu (množinu průniku) mezi zářením L5 a L6. Tím se dosáhne vybuzení pouze značkovací látky M6, avšak
15 žádného vybuzení značkovací látky M5.

Dále existuje oblast přesahu L456, kde lze již pouze 2 zdroji záření, které emitují záření v oblastech L123 respektive L 456, vybudit fluorescenci všech 6 značkovacích látek M1 až M6, čímž se dosáhne současného vybuzení značkovacích látek M1, M2 a M3, respektive M4, M5
20 a M6.

V následujícím textu se znakem M_{μ}' označí takové značkovací látky, které mezi sebou nevykazují žádné oblasti přesahu, ale se značkovacími látkami M_{μ} vykazují při srovnatelných vlnových délkách absorpční maxima.

25

Pro směs odpovídající shora diskutovanému případu A), to znamená šesti značkovacích látek M1 až M6 s rozsahy L12, L23, L34, L45 a L56 (a přirozeně s rozsahy L11, L22, L33, L44, L55 a L66 ekvivalentně k intervalům L1, L2, L3, L4, L5 a L6) může být dosaženo již s pěti odpovídajícími zdroji záření (tyto jsou označeny a ($L_{\mu\nu}$), tedy a(L12), a(L23), a(L34), a(L45) a(L56))
30 aktivace všech značkovacích látek. V rozporu s tím nemůže být k emisi fluorescenčního záření aktivována směs šesti značkovacích látek M1', M2', M3', M4', M5' a M6' zdroji záření a(L12) až a(L56). Taková směs odpovídá směsi, která zřejmým způsobem vyplývá ze stavu techniky, například ze patentového US spisu 5 525 516.

Podobné platí pro shora diskutovaný případ B). Tedy je dosaženo aktivace značkovacích látek M1, M2 a M3 prostřednictvím zdroje záření a(L123). V případě značkovacích látek M1', M2' a M3' by mohla nastat pouze aktivace značkovací látky M2', jestliže leží tato vlnová délka absorpčního maxima v rozsahu L123. Značkovací látky M1' a M3' by ale prostřednictvím takového zdroje záření nebyly k emisi fluorescenčního záření aktivovány.

40

Dále se může značkování kapalin podle tohoto vynálezu provést tím způsobem, že se použijí například značkovací látky M1 až M6, které mají oblasti přesahů L123, L34, L55 (= L5) a L66 (= L6). Prostřednictvím zdrojů záření a(L123), a(L34), a(L55) a a(L66) jsou aktivovány veškeré značkovací látky. V rozporu s tím je v případě značkovacích látek M1' až M6' prostřednictvím
45 těchto zdrojů záření dosaženo pouze aktivace značkovacích látek M5', M6' a popřípadě M2', ale ne značkovacích látek M1', M3' a M4'.

Dále se podle tohoto vynálezu může použít například směs značkovacích látek M1 a M2, které (podle definice) mají oblast přesahu L12. Jestliže dopadne například interval vlnových délek absorpčního maxima značkovací látky M1 (podle potřeby může být tento „hlavní rozsah absorpce“ definován například jako L1(80), L1(90), L1(95) nebo L1(99), viz výše) v rozsahu L12, tak se mohou použít dva zdroje záření a (L1) a a(L2), které emitují záření v rozsahu právě platného absorpčního maxima (popřípadě právě platného „hlavního absorpčního maxima“) značkovacích látek M1 a M2 (například L1(80), L1(90), L1(95) nebo L1(99) popřípadě L2(80),
50

L2(90), L2(95) nebo L2(99)). Intenzita prostřednictvím M1 emitovaného fluorescenčního záření je přitom plně určena prostřednictvím absorbované intenzity záření ze zdroje záření a(L1). Naproti tomu následuje intenzita prostřednictvím M2 emitovaného fluorescenčního záření z podílů prostřednictvím M2 zdroje záření a(L2) a zdroje záření a(L1) v přesahu rozsahu L12 absorbované intenzity záření. V případě směsi z M1' a M2' se úplně určuje právě platná intenzita prostřednictvím M1' popřípadě M2' emitovaného fluorescenčního záření prostřednictvím absorbované intenzity záření ze zdroje záření a(L1) popřípadě a(L2). Taková směs z M1' a M2' odpovídá směsi, jaká je prostřednictvím stavu techniky nasnadě, například v patentovém spisu US 5 525 516.

Dále se může použít směs značkovacích látek odpovídajícím případům A) a/nebo B) s takovými značkovacími látkami, které nemají žádné oblasti přesahů se zbývajících značkovacími látkami. Jako další ochrana před napodobením se může také podat důkaz značkovacích látek prostřednictvím detekce aktivovaného fluorescenčního záření s různými, pevně danými kombinacemi zdrojů záření. Toto je provedeno v následujících příkladech, aniž by tím vynález byl omezen.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Značkovací látky M1 až M4 mají oblast přesahu L12, L23 a L34. Intervaly vlnových délek L1(x), L2(x), L3(x) a L4(x), ve kterých leží právě platná absorpční maxima značkovacích látek M1 až M4 (tyto „hlavní absorpční rozsahy“ se nechají definovat například jako $L_{\mu}(x)$ s x rovno například 80, 90, 95, nebo 99 (%), viz výše) nemají žádnou oblast přesahu (žádnou množinu průniku) s rozsahy L12, L23 a L34.

Kombinace 1.1

Použijí se zdroje záření a(L1(x)), a(L2(x)), a (L3(x)) a a(L4(x)). Značkovací látky emitují jejich právě příslušné fluorescenční záření. Nekoná se žádná kombinovaná aktivace fluorescence.

Kombinace 1.2

Použijí se zdroje záření a(L12), a(L23), a a(L34). Značkovací látky emitují jejich právě příslušné fluorescenční záření na základě kombinované aktivace. Prostřednictvím a(L12) se aktivují značkovací látky M1 a M2, prostřednictvím a(L23) značkovací látky M2 a M3 a prostřednictvím a(L34) značkovací látky M3 a M4 k emisi fluorescence. Jestliže následuje současně aktivace značkovacích látek M1 až M4 prostřednictvím zdrojů záření, tak přispějí nejen aktivaci prostřednictvím a(L12) a a(L23) popřípadě prostřednictvím a(L23) a a(L34) k intenzitě fluorescence značkovací látky M2 popřípadě M3. Jestliže se provede aktivace značkovacích látek jedna po druhé prostřednictvím zdrojů záření, tak se dostane právě část spektra emitovaného fluorescenčního záření, které ukáže prostřednictvím značkovacích látek M2 a M3 od prvního případu odchylné rozvržení intenzity emitovaného fluorescenčního záření. Tyto (tři) části spektra se nechají ale složit (například početně s pomocí odpovídajícího počítačového programu) k celkovému spektru prvního případu. Musíme být připraveni v množství srážek, že se odchýlí rozvržení intenzity fluorescence značkovacích látek M1 až M4 v případě kombinace 1.2 (kombinovaná aktivace) rozvržení intenzity kombinací 1.1. Prostřednictvím sledu detekcí odpovídající kombinací 1.1 a 1.2 se tím vyrobí „dvojnásobný otisk prstu“ směsi značkovací látky popřípadě kapaliny, obsahující takovou směs značkovací látky. Přirozeně se nechají navzájem kombinovat také zdroje záření popsané v kombinacích 1.1 a 1.2.

Příklad 2

Značkovací látky M1 až M4 mají oblast přesahu L12, L23 a L34. Intervaly vlnových délek L1(x), L2(x), L3(x) a L4(x), ve kterých leží právě platná absorpční maxima značkovacích látek M1 a M4 (tyto „hlavní absorpční rozsahy“ se nechají definovat například jako $L_{\mu}(x)$ s x rovno například 80, 90, 95 nebo 99 (%), viz výše) mají rozsahy přesahu (množství průměru) s rozsahy L12, L23 a L34, například $L12 \cap L1(x) \cap (\emptyset)$, $L23 \cap L2(x) \cap (\emptyset)$, $L23 \cap L3(x) \cap (\emptyset)$ a $L34 \cap L4(x) \cap (\emptyset)$.

10 Kombinace 2.1

Použijí se zdroje záření a (L1(x)), a (L2(x)), a (L3(x)) a a (L4(x)). Značkovací látky emitují jejich právě příslušné fluorescenční záření na základě kombinované aktivace. Prostřednictvím a (L1(x)) se aktivují k emisi fluorescenčního záření značkovací látky M1 a M2, prostřednictvím a (L2(x)) a a (L3(x)) značkovací látky M2 a M3 a prostřednictvím a (L4(x)) značkovací látky M3 a M4.

Kombinace 2.2

Použijí se zdroje záření a (L1(x)), a (L3(x)) a (L4(x)). Značkovací látky emitují jejich právě příslušné fluorescenční záření na základě kombinované aktivace. Prostřednictvím a (L1(x)) se aktivují k emisi fluorescenčního záření značkovací látky M1 a M2, prostřednictvím a (L3(x)) značkovací látky M2 a M3 a prostřednictvím a (L4(x)) značkovací látky M3 a M4. Pokud jde o současné například časově na sebe navazující aktivaci prostřednictvím zdrojů záření platí také zde to řečené již pod příkladem 1, kombinací 1.2. Poměry intenzit se rozlišují ale od těch z kombinace 2.1.

Kombinace 2.3

Použijí se zdroje záření a (L12), a (L23) a a (L34). Značkovací látky emitují jejich právě příslušné fluorescenční záření na základě kombinované aktivace. Prostřednictvím a (L12) se aktivují k emisi fluorescenčního záření značkovací látky M1 a M2, prostřednictvím a (L23) značkovací látky M2 a M3 a prostřednictvím a (L34) značkovací látky M3 a M4. Pokud jde o současnou popřípadě časově na sebe navazující aktivaci prostřednictvím zdrojů záření platí také zde to řečené již pod příkladem 1, kombinací 1.2. V případě pravidla se musí očekávat, že se odchýlí rozvržení intenzity fluorescence značkovacích látek M1 až M4 v případě kombinace 2.3 od rozvržení intenzity kombinace 2.1 a 2.2. Prostřednictvím sledu detekcí odpovídající kombinacím 2.1, 2.2 a 2.3 se tím připraví „trojitý otisk prstu“ směsi značkovací látky popřípadě kapaliny, obsahující takovou směs značkovací látky. Přirozeně se nechají také zde kombinovat společně zdroje záření popsané v kombinacích 2.1, 2.2 a 2.3.

Ke značkování kapalin podle vynálezu je samozřejmě také možné použít kombinace značkovacích látek, které se v relativním množství značkovacích látek jedna po druhé rozlišují. Tak z toho může například nastat značkování kapaliny se směsí značkovacích látek M1 až M4 v molárním poměru M1:M2:M3:M4 = 1:1:1:1, značkování jiné kapaliny se směsí v poměru například 2:1:1:1, 4:1:1:1, 8:1:1:1, 2:2:1:1, 2:4:1:1, 2:8:1:1, 4:4:1:1, 4:8:1:1, 8:8:1:1, 2:2:2:1, 2:2:4:1, 2:2:8:1, 2:2:2:2, 2:2:2:4, 2:2:2:8 nebo také v poměru odpovídající permutace.

Zamýšlí se, že různé kapaliny se označí pouze prostřednictvím rozlišujících koncentrací pevně stanovené směsi značkovacích látek (například M1 až M4), tak je obvyklým způsobem právě platná koncentrace zvolena tak, že se odliší kapalina od kapaliny nejméně o násobek dvou, aby zaručila jednoznačnost důkazu. Přednostní je ale k značkování různých kapalin použití směsi značkovacích látek navzájem odlišných molárních poměrů značkovacích látek.

Základní přístrojová sestava k aktivaci a k důkazu fluorescence ve vynálezu označené kapalina obsahuje:

zkušební kyvetu, která označené kapaliny obsahuje,

jednotku aktivace (A), která obsahuje:

5

$\alpha 1$) zdroj záření, který obvykle je zaopatřen kolimatorovou optikou, a

10

$\alpha 2$) obvykle ploché zrcadlo, které se nachází naproti zdroji záření na zdroji záření odvrácené straně zkušební kyvetu, a slouží prostřednictvím reflexe transmitovaného záření zvýšení intenzity vyzáření při zkoušce

detekční jednotku (D), která obsahuje:

15

$\delta 1$) fotodetektor (obvykle opatřený kolimatorovou optikou), před kterým se obvykle nachází optický filtr (například hranový nebo interferenční filtr) a popřípadě NIR-polarizátory a který je tak uspořádán, že v jeho směru emitované fluorescenční záření se na něm protne (nebo se zobrazí) a bude prokázáno, a

20

$\delta 2$) obvykle vypouklé zrcadlo, které se nachází naproti fotodetektoru na fotodetektoru odvrácené straně zkušební kyvetu, a prostřednictvím reflexe v protisměru (směrem od fotodetektoru) emitovaného fluorescenčního záření, a tím slouží zvýšení důkazní citlivosti.

25

Takové uspořádání je v principu kreslířsky popsáno ve WO 94/02570 (odchylně od směru záření zdrojů záření). Detekce fluorescenčního záření nemusí ale přitom svíslá, nýbrž může nastat pod téměř libovolným úhlem ke směru záření. Smyslu plným způsobem ale nepřicházejí ale úhly 0° popřípadě 180° v úvahu.

Vzhledem k následujícímu provedení mají platit dále uvedené definice:

30

Aktivační popřípadě detekční jednotky ve všeobecném smyslu jsou označeny jako A popřípadě jako D (viz výše). Značkovací látky jsou ve všeobecném smyslu označeny jako M.

35

Aktivační jednotka, která je postavena pomocí odpovídajícího zdroje záření speciálně v intervalu vlnových délek L_μ (synonymum k „přesahu rozsahu“ $L_{\mu\mu}$ nebo $L_{\mu\mu\mu}$) rozsahu přesahu $L_{\mu\nu}$ nebo rozsahu přesahu $L_{\mu\nu\omega}$ (to znamená zdroj záření emituje záření v intervalu vlnových délek L_μ značkovací látky M_ν v přesahu rozsahu značkovacích látek M_μ a nebo v přesahu značkovacích látek M_μ, M_ν a M_ω), je jednotně označena $A(L_{\mu\nu\omega})$ nebo zkráceněji $A_{\mu\nu\omega}$ popřípadě různé takové jednotky jsou označeny $A_{\mu_1\nu_1\omega_1}, \dots, A_{\mu_n\nu_n\omega_n}$, přičemž například můžeme přijmout pro n rovno 2 až 10 popřípadě 2 až 6 popřípadě 2 až 4 parametr μ, ν a ω (popřípadě $\mu_1, \dots, \mu_n, \nu_1, \dots, \nu_n$ a $\omega_1, \dots, \omega_n$) právě hodnoty od 1 do 10 popřípadě 1 až 6 popřípadě 1 až 4. Přitom je přirozeně více jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ na základě definice $L_{\mu\nu\omega}$ ekvivalentních, což bylo již výše zmíněno. Například jsou identické prostřednictvím definice L_{123} jako $L_1 \cap L_2 \cap L_3 (= L_3 \cap L_1 \cap L_2 = L_2 \cap L_3 \cap L_1 = L_2 \cap L_1 \cap L_3 = L_1 \cap L_3 \cap L_2 = L_3 \cap L_2 \cap L_1)$ jednotky $A_{123} (\mu_1=1, \nu_2=2 \text{ a } \omega_3=3)$, $A_{312} (\mu_3=3, \nu_1=1 \text{ a } \omega_2=2)$, $A_{231} (\mu_2=2, \nu_3=3 \text{ a } \omega_1=1)$, $A_{213} (\mu_2=2, \nu_1=1 \text{ a } \omega_3=3)$, $A_{123} (\mu_1=1, \nu_3=3 \text{ a } \omega_2=2)$ a $A_{321} (\mu_3=3, \nu_2=2 \text{ a } \omega_1=1)$. K těmto dalším, k jedné jednotce identickým jednotkám nemá být dále přihlíženo, jak se to již v případě ekvivalentních rozsahů přesahu $L_{\mu\nu}$ a $L_{\nu\mu}$ při úvodem dané definici rozsahů přesahu stalo.

45

50

Přirozeně jsou možné také vyšší „oblasti přesahů“, například $L_{\mu\nu\omega\chi}$ atd. popřípadě odpovídající zdroje záření $A_{\mu\nu\omega\chi}$ atd. K těmto ale zde nemá být přihlíženo.

A_{μ} , $A_{\mu\mu}$ a $A_{\mu\mu\mu}$ jsou brána v úvahu a označována jako stejně písemnými způsoby identické aktivační jednotky, které emitují záření v intervalu vlnových délek L_{μ} ($= L_{\mu\mu} = L_{\mu\mu\mu}$) značkovací látky M_{μ} .

- 5 Speciální detekční jednotka, která je postavena například pomocí odpovídajícího optického filtru (a eventuálně polarizátorů) speciálně na emitované fluorescenční záření značkovací látky M_{μ} , je označena D_{μ} (nebo také jako detekční kanál μ).

- 10 Tak se nechají přiřadit například tři značkovací látky M_1 , M_2 a M_3 aktivačních jednotek A_1 ($= A_{11} = A_{111}$), A_2 ($= A_{22} = A_{222}$), A_3 ($= A_{33} = A_{333}$), A_{12} ($= A_{112} = A_{122}$), A_{13} ($= A_{113} = A_{133}$), A_{23} ($= A_{223} = A_{233}$) a A_{123} popřípadě tomu přizpůsobené detekční jednotky D_1 , D_2 a D_3 .

- 15 Dále může nastat také pro například dvě značkovací látky M_1 a M_2 (jestliže existuje oblast přesahu L_{12}) aktivace fluorescenčního záření značkovacích látek M_1 a M_2 prostřednictvím identických jednotek A_{12} . Detekce fluorescenčního záření se ukončí potom pomocí právě platných jednotek D_1 a D_2 . Kombinace záření a detekce se nechá potom zapsat jako A_{12}/D_1 a A_{12}/D_2 .

- 20 Jestliže uvnitř jednotky A_1 probíhá aktivace přizpůsobení právě platné oblasti přesahu $L_{\mu\nu\omega}$ pouze prostřednictvím použití odpovídajícího zdroje záření $\alpha_{1\mu\nu\omega}$ (to znamená toto emitované záření v intervalu vlnových délek L_{μ} značkovací látky M_{μ} , oblasti přesahu značkovacích látek M_{μ} a M_{ν} nebo v oblasti přesahu značkovacích látek M_{μ} , M_{ν} a M_{ω}), tak se tyto označují, pro případ a značkovacích látek, pomocí $A(\mu_1\nu_1\omega_1, \dots, \mu_n\nu_n\omega_n)$, přičemž se může například předpo-
25 kládat pro n rovno 2 až 10 popřípadě 2 až 6 popřípadě 2 až 4 parametrů $\mu_1, \dots, \mu_n, \nu_1, \dots, \nu_n$ a $\omega_1, \dots, \omega_n$ právě hodnota od 1 do 10 popřípadě od 1 do 6 popřípadě od 1 do 4. Například se označuje $A(111, 112, 223)$ ($= A(1, 12, 23)$) jednotka aktivace, která se může přizpůsobit prostřed-
nictvím použití zdrojů záření α_{1111} ($= \alpha_{11}$), α_{1112} ($= \alpha_{112}$) a α_{1223} ($= \alpha_{123}$) na intervalu
30 vlnových délek L_1 (oblasti přesahu L_{111}) značkovací látky M_1 a oblasti přesahu L_{12} popřípadě L_{23} značkovacích látek M_1 a M_2 popřípadě M_2 a M_3 .

- Pro jednotku aktivace D_{μ} , ve které následuje přizpůsobení na emitované světélkující záření právě platné značkovací látky M_{μ} hned prostřednictvím použití odpovídajícího fotodetektoru a/nebo optického filtru (a popřípadě polarizátorů), platí pro případ a značkovacích látek označení D
35 $(1,2)$, $D(1,2,3)$, atd. až $D(1,2,3,\dots, 9,10)$ popřípadě $D(1,2)$, $D(1,2,3)$ atd. až $D(1,2,\dots, 5,6)$ popřípadě $D(1,2)$, $D(1,2,3)$, $D(1,2,3,4)$, přičemž tady je například n opět rovno 2 až 10 popří-
padě 2 až 6 popřípadě 2 až 4.

- Jestliže jsou aktivovány oblasti přesahů $L_{\mu\nu\omega}$ n značkovacích látek M_{μ} , přičemž n je například
40 opět rovno 2 až 10 popřípadě 2 až 6 popřípadě 2 až 4, právě jeden po druhém s právě platnými na ně přizpůsobenými jednotkami $A_{\mu\nu\omega}$ a detekováno právě platnou značkovací látkou M_{μ} fluores-
cenční záření prostřednictvím D_{μ} , tak je přivedeno k výrazu prostřednictvím písemného způsobu
„ $A_{\mu_1\nu_1\omega_1}/D_1$, $A_{\mu_2\nu_2\omega_2}/D_2$, ...“ atd. až „... $A_{\mu_9\nu_9\omega_9}/D_9$, $A_{\mu_{10}\nu_{10}\omega_{10}}/D_{10}$ popřípadě $A_{\mu_1\nu_1\omega_1}/D_1$,
 $A_{\mu_2\nu_2\omega_2}/D_2$,...“ atd. až „... $A_{\mu_5\nu_5\omega_5}/D_5$, $A_{\mu_6\nu_6\omega_6}/D_6$ “ popřípadě $A_{\mu_1\nu_1\omega_1}/D_1$, $A_{\mu_2\nu_2\omega_2}/D_2$,
45 $A_{\mu_3\nu_3\omega_3}/D_3$, $A_{\mu_4\nu_4\omega_4}/D_4$ “.

- Jestliže jsou aktivovány současně oblasti přesahů $L_{\mu\nu\omega}$ n značkovacích látek M_{μ} s odpovídají-
cím počtem jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ a současně je tak z nich detekováno emitované fluorescenční záření
s n jednotkami D_{μ} , je toto označeno „ $A_{\mu_1\nu_1\omega_1}/A_{\mu_2\nu_2\omega_2}/\dots, A_{\mu_n\nu_n\omega_n}/D_1/D_2/\dots/D_n$ “.

- 50 Poznámka: dle shora uvedeného se může předložit n nebo také méně jednotek $A_{\mu\nu\omega}$. Pro zjedno-
dušení se ale napíše „ $A_{\mu_1\nu_1\omega_1}/A_{\mu_2\nu_2\omega_2}/\dots/A_{\mu_n\nu_n\omega_n}$ “.

Jestliže se aktivují oblasti přesahů $L_{\mu\nu\omega}$ n značkovacích látek současně s odpovídajícím počtem jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ a detekuje se fluorescenční záření emitované ze značkovacích látek M_{μ} s jednotkou D, například detektor s mnoha vlnovými délkami (skládající se z optického, dispersního elementu, jako je například prisma nebo mřížka, a řádkového nebo plošného detektoru), pak bude označen „ $A_{\mu_1\nu_1\omega_1}/A_{\mu_2\nu_2\omega_2}/\dots/A_{\mu_n\nu_n\omega_n}/D$ “.

V podstatě jsou oba případy k rozlišení, že aktivace označované zkoušky nastává prostřednictvím jednotek A

- I) ve stejném zkušebním objemu (dále též „krychlovém objemu“) nebo
- II) v různém zkušebním krychlovém objemu.

V případě I) můžeme najít následující postupy a příkladné možnosti uspořádání detekčního zařízení (n předpokládá přitom hodnoty například od 2 do 10 popřípadě 2 do 6 popřípadě 2 do 4):

I.1) $A_{\mu_1\nu_1\omega_1}/D_1, A_{\mu_2\nu_2\omega_2}/D_2, \dots, A_{\mu_{n-1}\nu_{n-1}\omega_{n-1}}/D_{n-1}, A_{\mu_n\nu_n\omega_n}/D_n$ (n značkovací látky M_{μ} jsou aktivovány právě prostřednictvím jejich odpovídajících jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ v přesazích rozsahů $L_{\mu\nu\omega}$, popřípadě fluorescence značkovacích látek M_{μ} je detekována právě prostřednictvím jednotek D_{μ}).

a) Uspořádání odpovídá v podstatě uspořádání vysvětlenému dříve a uspořádání ukázanému ve WO 94/02570.

Rozdíl je v tom, že pro každou značkovací látku M_{μ} se použije právě odpovídající jednotka $A_{\mu\nu\omega}$ popřípadě D_{μ} . Toto může nastat prostřednictvím prostorově daného uspořádání většího počtu detekovaných značkovacích látek odpovídajících párů jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ a D_{μ} radiálně okolo zkušební kyvety. Poslední mají potom přednostně kruhově formovaný průřez. Zkušební krychlové objemy (popřípadě zkušební cesty) vyzářené z jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ nejsou přitom ale – v silném smyslu – identické. Aktivací záření (ležící v jedné rovině) se ale protíná v jeden hromadný kus zkušebního krychlového objemu. Více jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ může být přitom identických (a je to také pravidlem). Tak se může například použít při třech značkovacích látkách M1 až M3 (například s oblastmi přesahů L12 a L23) k aktivaci a detekci odpovídající (tři) páry A12/D1, A12/D2 a A23/D3 nebo také A12/D1, A23/D2 a A23/D3. Kombinace záření a detekce n značkovacích látek M_{μ} může nastat nejen jedna po druhé nýbrž i zároveň.

b) Uspořádání v podstatě odpovídá uspořádání vysvětlenému úvodu a ukázanému ve WO 94/02570. Rozdíl je v tom, že se nachází zdroje záření $\alpha_{1\mu\nu\omega}$ popřípadě fotodetektory $\delta_{1\mu}$ jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ popřípadě D_{μ} právě na odpovídajících karuselech (namísto individuálního plochého zrcadla $\alpha_{2\mu\nu\omega}$ popřípadě vypouklého zrcadla $\delta_{2\mu}$ se použijí v tomto případě pouze právě pevně daná plochá zrcadla popřípadě vypouklá zrcadla). K detekci značkovacích látek M_{μ} se přimějí odpovídající zdroje záření $\alpha_{1\mu\nu\omega}$ popřípadě odpovídající fotodetektor $\delta_{1\mu}$ prostřednictvím rotace právě platné karusely v aktivací posici popřípadě detekční posici. Průběh záření je prostřednictvím označené zkoušky a vyzářeného zkušebního krychlového objemu pro každou určující značkovací látku identický. Kombinace záření a detekce n značkovacích látek M_{μ} může nastat pouze jedna po druhé.

c) Jestliže se použije například kruhově formovaná zkušební kyveta, která může být uzavřena buď na jednom nebo na obou koncích s okny ze stejného materiálu, ze kterých je kyveta, nebo která je uzavřena na obou koncích a má přednostně postranní zkušební přístupy a výstupy, tak se nechá sestavit pozměněné uspořádání. Podobně popsanému pod a) mohou se nacházet zdroje záření $\alpha_{1\mu\nu\omega}$ jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ na karuselu (namísto individuálního ploc-

hého zrcadla $\alpha_1\mu\nu\omega$ se použije potom pouze právě pevně dané ploché zrcadlo). Příslušná jednotka $A_{\mu\nu\omega}$ září poté paralelně k podélné ose kyvety. Radiálně k tomu (a tím vždy svisle ke směru paprsku aktivačního záření) se nechají umístit platné jednotky D_μ (tentokrát samozřejmě s jejich platnými nižšími jednotkami $\delta_2\mu\nu\omega$) k detekci právě emitovaného fluorescenčního záření okolo zkušební kyvety. Kombinace záření a detekce n značkovacích látek M_μ může nastat pouze jedna po druhé (potencionálně může přirozeně nastat simultánně detekce z více značkovacích látek současně emitovaného fluorescenčního záření prostřednictvím jednotek D_μ).

1.2) $A/D1, A/D2, \dots, A/D_{n-1}, A/D_n$ (veškeré n značkovací látky M_μ jsou aktivovány současně prostřednictvím „vícebarevného“ zdroje záření a detekovány pomocí jeho platného detekčního kanálu D_μ).

a) Uspořádání může být podobné uspořádání popsanému v b) pod I.1). Namísto odpovídajícího karuselu pro nižší jednotky $\alpha_1\mu\nu\omega$ se ale použije vícebarevná aktivační jednotka A. Detekce nastává způsobem odpovídajícím uspořádání popsanému v b) I.1). Kombinace záření a detekce n značkovacích látek M_μ může nastat pouze jedna po druhé.

b) Jestliže se použije, opírajíce se o uspořádání popsané v c) pod I.1), například válcově formovaná zkušební kyveta, tak vyzáří jednotku A paralelně k podélné ose kyvety. Radiálně k tomu (a tím právě svisle ke směru záření aktivačního záření) se nechají umístit znovu právě platné jednotky D_μ okolo zkušební kyvety. Kombinace záření a detekce n značkovacích látek M_μ může nastat nejen jedna po druhé nýbrž i současně.

I.3) $A_{\mu_1\nu_1\omega_1}/D, A_{\mu_2\nu_2\omega_2}/D, \dots, A_{\mu_{n-1}\nu_{n-1}\omega_{n-1}}/D, A_{\mu_n\nu_n\omega_n}/D$ (n značkovací látky M_μ jsou aktivovány právě prostřednictvím jejich odpovídajících jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ v přesazích rozsahů $L_{\mu\nu\omega}$ popřípadě fluorescence značkovacích látek M_μ je detekována právě prostřednictvím jednotek D_μ).

a) Uspořádání se může podobat uspořádání popsanému v b) pod I.1). Namísto odpovídajícího karuselu pro fotodetektory $\delta_1\mu$ se použije ale pouze jednotka detekce D, například detektor s mnoha vlnovými délkami. Aktivace nastává způsobem odpovídajícím uspořádání popsanému v b) I.1). Kombinace záření a detekce n značkovacích látek M_μ může nastat pouze jedna po druhé.

b) Jestliže se použije, opírajíce se o uspořádání popsané v c) pod I.1), například válcově formovaná zkušební kyveta, tak se detekuje jednotka D právě emitovaného fluorescenčního záření paralelně k podélné ose kyvety. Radiálně k tomu (a tím právě svisle k podélné ose kyvety) se nechají umístit právě platné jednotky $A_{\mu\nu\omega}$ (dohromady s jejich odpovídajícími plochými zrcadly $\alpha_2\mu\nu\omega$) okolo zkušební kyvety. Kombinace záření a detekce n značkovacích látek M_μ může nastat nejen jedna po druhé nýbrž i současně.

Zde uvedené možnosti uspořádání jsou shodné s možnostmi uvedenými v a) a b) bodu I.2) a odlišují se pouze prostřednictvím prostorové výměny aktivační a detekční jednotky.

I.4) $A(\mu_1\nu_1\omega_1, \mu_2\nu_2\omega_2, \dots, \mu_{n-1}\nu_{n-1}\omega_{n-1}, \mu_n\nu_n\omega_n)/D1,$
 $A(\mu_1\nu_1\omega_1, \mu_2\nu_2\omega_2, \dots, \mu_{n-1}\nu_{n-1}\omega_{n-1}, \mu_n\nu_n\omega_n)/D2, \dots,$
 $A(\mu_1\nu_1\omega_1, \mu_2\nu_2\omega_2, \dots, \mu_{n-1}\nu_{n-1}\omega_{n-1}, \mu_n\nu_n\omega_n)/D_{n-1},$
 $A(\mu_1\nu_1\omega_1, \mu_2\nu_2\omega_2, \dots, \mu_{n-1}\nu_{n-1}\omega_{n-1}, \mu_n\nu_n\omega_n)/D_n$

(n značkovací látky M_μ jsou aktivovány právě v rozsazích přesahu $L_{\mu\nu\omega}$ a detekovány pomocí jeho příslušného detekčního kanálu D_μ).

a) Uspořádání se může podobat uspořádání popsanému v a) pod I.2). Namísto odpovídajícího karuselu pro zdroje záření $\alpha_{1\mu}$ se použije ale aktivační jednotka A, která například (případ a_1) obsahuje vyměnitelné zdroje záření $\alpha_{1\mu\nu\omega}$. Dále může A obsahovat ale také více zdrojů záření $\alpha_{1\mu\nu\omega}$, kterými je tak vedeno platné záření, například pomocí (případ a_2) světlovodivých vláken nebo světlovodivých svazků vláken nebo kolineární překrývání jednotlivého záření zdrojů záření pomocí optických elementů, jako například dělitel paprsků, dichroitický dělitel paprsků, mřížka atd., že v tomto vstoupí právě na stejném místě zkušební kyveta. Odpovídající uspořádání popsané pod a) I.2) nastává detekce platného fluorescenčního záření. Kombinace aktivace a detekce n značkovacích látek M_μ může nastat pouze jedna po druhé.

b) Jestliže se použije, opírajíce se o uspořádání popsané v c) pod I.1), například kruhově formovaná zkušební kyveta, tak vyzáří jednotku A popsanou pod a) (případ a_1 nebo případ a_2) paralelně k podélné ose kyvety. Radiálně k tomu (a tím právě svisle ke směru paprsku aktivačního záření) se nechají opětovně umístit právě platné jednotky D_μ okolo zkušební kyvety. S jednotkou A odpovídající případu a_1 může nastat kombinace záření a detekce n značkovacích látek M_μ pouze jedna po druhé. S jednotkou A odpovídající případu a_2 může nastat kombinace záření a detekce n značkovacích látek M_μ jedna po druhé a potencionálně také současně.

$$I.5) \quad A_{\mu_1\nu_1\omega_1}/D(1, 2, \dots, n-1, n), A_{\mu_2\nu_2\omega_2}/D(1, 2, \dots, n-1, n), \dots, \\ A_{\mu_{n-1}\nu_{n-1}\omega_{n-1}}/D(1, 2, \dots, n-1, n), A_{\mu_n\nu_n\omega_n}/D(1, 2, \dots, n-1, n)$$

(n značkovací látky M_μ jsou aktivovány a detekovány právě v rozsazích přesahu $L_{\mu\nu\omega}$ prostřednictvím jejich odpovídajících jednotek $A_{\mu\nu\omega}$).

a) Uspořádání se může podobat uspořádání popsanému v b) pod I.1). Namísto odpovídající karusely pro fotodetektory $\delta_{1\mu}$ se použije ale pouze jednotka detekce D, která například (případ a_1) obsahuje $\delta_{1\mu}$ vyměnitelné fotodetektory a/nebo vyměnitelné optické filtry (a popřípadě polarizátory). Dále může D ale obsahovat také více fotodetektorů $\delta_{1\mu}$, které přivedou platné emitované fluorescenční záření, například (případ a_2) pomocí světlovodivých vláken nebo světlovodivých svazků vláken. Podle uspořádání popsaného v b) I.1) nastává aktivace. Kombinace aktivace a detekce n značkovacích látek M_μ může nastat pouze jedna po druhé.

b) Jestliže se použije, opírajíce se o uspořádání popsané v c) pod I.1), například kruhově formovaná zkušební kyveta, tak se detekuje, jako pod a) (případ a_1 nebo případ a_2) popsaná jednotka D právě emitovaného fluorescenčního záření paralelně k podélné ose kyvety. Radiálně k tomu (a tím právě svisle k podélné ose kyvety) se nechají opětovně umístit právě platné jednotky $A_{\mu\nu\omega}$ okolo zkušební kyvety. S jednotkou D odpovídající případu a_1 může nastat kombinace záření a detekce n značkovacích látek M_μ pouze jedna po druhé. S jednotkou D odpovídající případu a_2 může nastat kombinace záření a detekce n značkovacích látek M_μ jedna po druhé a potencionálně také současně.

$$I.6) \quad A(\mu_1, \nu_1\omega_1, \mu_2\nu_2\omega_2, \dots, \mu_{n-1}\nu_{n-1}\omega_{n-1}, \mu_n\nu_n\omega_n)/D(1, 2, \dots, n-1, n)$$

(n značkovací látky M_μ jsou aktivovány a detekovány právě v rozsazích přesahu $L_{\mu\nu\omega}$).

Uspořádání se může provést za použití aktivační jednotky A, která například (případ a_1) obsahuje vyměnitelné zdroje záření $\alpha_{1\mu\nu\omega}$ nebo zdroje záření $\alpha_{1\mu\nu\omega}$, které tak vede příslušné záření, například (případ a_2) pomocí světlovodivých vláken nebo světlovodivých svazků vláken nebo kolineárního překrývání jediného záření zdrojů záření pomocí optických elementů, jako například dělitel paprsků, dichroitický dělitel paprsků, mřížka atd., tak že vstoupí na stejném místě zku-

šební kyvety. Odpovídajícím způsobem může být použita detekční jednotka D, která například obsahuje $\delta_1\mu$ (případ a_1) vyměnitelné fotodetektory a/nebo vyměnitelné optické filtry (a popřípadě polarizátory) nebo také více fotodetektorů $\delta_1\mu$ (případ a_1) vyměnitelné fotodetektory a/nebo vyměnitelné optické filtry (a popřípadě polarizátory) nebo také více fotodetektorů $\delta_1\mu$, které
 5 přivedou platné emitované fluorescenční záření, například (případ a_2) pomocí světlovodivých vláken nebo světlovodivých svazků vláken. Pro případy A (případ a_1)/D(případ a_1), A(případ a_1)/D(případ a_2) a A(případ a_2)/D(případ a_1) může nastat kombinace aktivace a detekce značkovacích látek $M\mu$ pouze jedna po druhé. Pro případ A(případ a_2)/D(případ a_2) může nastat kombinace aktivace a detekce značkovacích látek $M\mu$ jedna po druhé a potenciálně také sou-
 10 časně.

Geometrický vztah aktivačních a detekčních jednotek navzájem odpovídá přitom v podstatě začátku a v dokumentu WO 94/02570 popsaným poměrům.

15 I. 7) $A(\mu_1, \nu_1 \omega_1 / A\mu_2 \nu_2 \omega_2 / \dots / A\mu_{n-1} \nu_{n-1} \omega_{n-1} / A\mu_n \nu_n \omega_n / D1 / D2 / \dots / Dn-1 / Dn$

(n značkovací látky $M\mu$ jsou současně aktivovány v oblastech přesahu prostřednictvím jejich odpovídajících jednotek $A\mu$ a současně prostřednictvím jednotek $D\mu$ detekovány).

20 Současná aktivace popřípadě detekce n značkovacích látek se nechá v principu provést geometrickými poměry jak bylo popsáno pod bodem I.1) v a), bodě I.2) v b), bodě I.3) v b), bodě I.4) v případě a_2 b), bodě I.5) v případě a_2 b) a bodě I.6) v případě A(případ a_2)/D(případ a).

25 V případě II), to znamená aktivace následuje v různých zkušebních krychlových objemech, se mohou najít následující metody a vhodné možnosti uspořádání detekčního nástrojového použití (n přijímá přitom například hodnoty 2 až 10 popřípadě 2 až 6 popřípadě 2 až 4):

II.1) $A1/D1, A2/D2, \dots, An-1/Dn-1, An/Dn$

30 (n značkovací látky $M\mu$ jsou současně aktivovány v oblastech přesahu $L\mu\nu\omega$ prostřednictvím jejich odpovídajících jednotek $A\mu\nu\omega$ a současně prostřednictvím jednotek $D\mu$ detekovány).

Uspořádání párů $A\mu\nu\omega/D\mu$ v podstatě odpovídá začátku a v bodě I.1) v a) vysvětlenému, jakož i graficky popsané geometrii ve WO 94/02570. To znamená, že optická osa jednotky $A\mu\nu\omega$
 35 (odpovídající směru aktivačních paprsků) a optická osa odpovídající jednotky $D\mu$ leží v jedné rovině, na které svisle stojí podélná osa zkušební kyvety. Tyto dvě optické osy tvoří úhel χ , který leží mezi 0° a 180° , přičemž má být definováno zde následující: při záblesku z jednotky $A\mu\nu\omega$, ve které má činit směr paprsku tento úhel $+\chi$, popřípadě $-\chi$, když se nachází odpovídající jednotka $D\mu$ vpravo popřípadě vlevo tohoto směru záblesku. Toto je symbolizováno písemným
 40 způsobem $A\mu\nu\omega(+)/D\mu$ popřípadě $A\mu\nu\omega(-)/D\mu$, to znamená $A\mu_1 \nu_1 \omega_1(+)/D1$, $A\mu_2 \nu_2 \omega_2(+)/D2$, $A\mu_3 \nu_3 \omega_3(+)/D3$ atd., popřípadě $A\mu_1 \nu_1 \omega_1(-)/D1$, $A\mu_2 \nu_2 \omega_2(-)/D2$, $A\mu_3 \nu_3 \omega_3(-)/D3$ atd. Záření (a detekce) prostorově odlišných zkušebních krychlových objemů nastává v případě, že se koná uspořádání platných párů $A\mu\nu\omega/D\mu$ v paralelních rovinách. Sled rovin může přitom nastat ve formě
 45 $A\mu_1 \nu_1 \omega_1(+)/D1$, $A\mu_2 \nu_2 \omega_2(+)/D2$, $A\mu_3 \nu_3 \omega_3(+)/D3$, ..., $A\mu_n \nu_n \omega_n(+)/Dn$ (ekvivalentně k tomu ve formě $A\mu_1 \nu_1 \omega_1(-)/D1$, $A\mu_2 \nu_2 \omega_2(-)/D2$, $A\mu_3 \nu_3 \omega_3(-)/D3$, ..., $A\mu_n \nu_n \omega_n(-)/Dn$ nebo také například ve formě $A\mu_1 \nu_1 \omega_1(+)/D1$, $A\mu_2 \nu_2 \omega_2(-)/D2$, $A\mu_3 \nu_3 \omega_3(+)/D3$, ..., $A\mu_{n-1} \nu_{n-1} \omega_{n-1}(-/+)/Dn-1$, $A\mu_n \nu_n \omega_n(+/-)/Dn$. Když jsou například jednotky $A\mu\nu\omega$ uspořádány v jedné řadě, tak jsou jednotky $D\mu$ v prvním případě vlastně v jedné řadě na jedné („pravé“) straně, v posledním případě alternativně ve dvou řadách na protilehlé straně zkušební kyvety. Také je myslitelné přemístění rovin proti sobě (trans-
 50 lace). Toto ale obvykle zasluhuje povšimnutí pouze v případě, že dopadne právě emitované aktivační záření z jednotek $A\mu\nu\omega$ kolmo na vnější stěnu zkušební kyvety. Toto je zaručeno pravidlem v případě s pravoúhlými kyvetami, nikoli v případě kyvet s kulatým průřezem.

Dále také můžeme tyto roviny přetočit jednu k druhé (rotace). Při záblesku (průmět) leží podél podélné osy kyvety tvořící úhel k dvěma sousedním jednotkám patřícím optickým osám $A_{\mu\nu\omega}$, který leží mezi 0° a 360° . Například vyplývá v případě pro n rovno 2, 3, 4, 5 nebo 6 (a při pravidelném, šroubovitě formovaném uspořádání), že odpovídající úhel mezi sousedními jednotkami $A_{\mu\nu\omega}$ je 180, 120, 90, 72 popřípadě 60° . Pro n rovno 3, 4, 5 nebo 6 z toho vyplývají komplementární úhly 240, 270, 288 popřípadě 300° (nebo $-120, -90, -72$ popřípadě -60°) odpovídající protisměrné šroubovici v uspořádání (v případě o n rovno 2, to znamená 180° není dán.) Je ještě pozorováno, že přirozeně mohou také zde ležet roviny nejen odpovídající sledu $A_{\mu_1\nu_1\omega_1}(+)D1, A_{\mu_2\nu_2\omega_2}(+)D2, A_{\mu_3\nu_3\omega_3}(+)D3, \dots, A_{\mu_n\nu_n\omega_n}(+)Dn$ (ekvivalentně k tomu ve sledu $A_{\mu_1\nu_1\omega_1}(-)D1, A_{\mu_2\nu_2\omega_2}(-)D2, A_{\mu_3\nu_3\omega_3}(-)D3, \dots, A_{\mu_n\nu_n\omega_n}(-)Dn$ nýbrž vlastně například ve sledu $A_{\mu_1\nu_1\omega_1}(+)D1, A_{\mu_2\nu_2\omega_2}(+)D2, A_{\mu_3\nu_3\omega_3}(+)D3, \dots, A_{\mu_{n-1}\nu_{n-1}\omega_{n-1}}(-/+)D_{n-1}, A_{\mu_n\nu_n\omega_n} Dn$. Pro n rovno 2 (180°) nebo 4 (90°) přijde obvykle použít kyvetu s kruhovitým průřezem. Kombinace n značkovacích látek M_μ z aktivace a detekce může být provedena se zmíněnými uspořádáními nejen zároveň nýbrž i také jedna po druhé.

II.2) $A_{\mu_1\nu_1\omega_1}/, A_{\mu_1\nu_1\omega_1}/D, \dots, A_{\mu_{n-1}\nu_{n-1}\omega_{n-1}}/D, A_{\mu_n\nu_n\omega_n}/D$

(n značkovací látky M_μ jsou právě aktivovány v oblasti přesahů pomocí odpovídající jednotky $A_{\mu\nu\omega}$ a detekovány detekční jednotkou D , například detektorem s mnoha vlnovými délkami.

a) Uspořádání jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ může být uzpůsobeno uvedenému provedení odpovídající textu pod II.1). Jestliže jsou uspořádány jednotky $A_{\mu\nu\omega}$ v jedné řadě (případ a_1), tak může být jednotka D instalována, při velikosti jejího vstupního okna záření nebo při použití odpovídající optiky vyobrazení v odpovídajícím χ -postavení pevně stanoveném. V opačném případě (případ a_2) musí nastat translaterální vedení v odpovídajícím postavení. V případě obvyklého uspořádání jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ (případ a_3) musí nastat translaterální a rotační vedení jednotky D v odpovídajícím χ -postavení. Proto může nastat v případě kombinace a_1 n značkovacích látek M_μ ze záření a detekce nejen zároveň nýbrž i jedna po druhé, v případech a_2 a a_3 pouze jedna po druhé.

b) Principiálně je možné také uspořádání opírající se o b) pod bodem I.3, to znamená optická osa jednotky D leží paralelně k podélné ose zkušební kyvety válcovitého tvaru, jednotky $A_{\mu\nu\omega}$ jsou uspořádány dle provedení vyloženého pod II.1). Přitom vznikají ale odlišné délky cesty, které musí urazit fluorescenční záření emitované z platných značkovacích látek M_μ pomocí zkoušky na cestě k jednotce D , například odlišné prostorové úhly, pod kterými fluorescenční záření zasáhne jednotku D (popřípadě detekční okna). Toto může vést k nepřesnostem v detekovaných intenzitách nebo musí být brán odpovídající zřetel v hodnoceních. Principiálně může ale nastat v těchto uspořádáních kombinace n značkovacích látek M_μ ze záření a detekce nejen zároveň nýbrž i jedna po druhé.

II. 3) $A_{\mu_1\nu_1\omega_1}/D (1, 2, \dots, n-1, n), A_{\mu_2\nu_2\omega_2}/D (1, 2, \dots, n-1, n), A_{\mu_{n-1}\nu_{n-1}\omega_{n-1}}/D (1, 2, \dots, n-1, n), A_{\mu_n\nu_n\omega_n}/D (1, 2, \dots, n-1, n)$

(n značkovací látky M_μ jsou právě aktivovány a detekovány v přesahu rozsahů $L_{\mu\nu\omega}$).

a) Uspořádání v podstatě odpovídá uspořádání provedenému v a) pod bodem II.2). Namísto jednotky D (například detektoru s mnoha vlnovými délkami) je ale použita detekční jednotka, která například (případ a_1) obsahuje vyměnitelné fotodetektory a/nebo vyměnitelné optické filtry (a popřípadě polarizátory $\delta_{1\mu}$). Dále může obsahovat D ale také více fotodetektorů $\delta_{1\mu}$, které přivedou platné emitované fluorescenční záření, například (případ a_2) pomocí světlovodivých vláken nebo světlovodivých svazků vláken. S jednotkou D odpovídající případu a_1 může nastat kombinace n značkovacích látek M_μ ze záření a detekce pouze

jedna po druhé, tedy musí nastat výměna nižších jednotek $\delta_{1\mu}$ a popřípadě také (translate-
rální nebo translaterální a rotační) vedení jednotky D.

5 S jednotkou D odpovídající případu a_2 může být provedena kombinace n značkovacích látek M_μ
ze záření a detekce jedna po druhé a potencionálně (při vhodném umístění jednotek $A_{\mu\nu\omega}$) také
zároveň, jestliže například nastane pomocí vhodného optického zařízení, spojení (na příklad
pomocí optické čočky) fluorescenčního záření emitovaného zároveň ze značkovacích látek M_μ
na světlovodivých vláknech nebo světlovodivých svazků vláken.

10 b) b) Uspořádání v podstatě odpovídá uspořádání provedenému v b) pod bodem II.2). Namísto
jednotky D (například detektoru s mnoha vlnovými délkami) je ale opětovně použita detekč-
ní jednotka, která například (případ a_1) obsahuje vyměnitelné fotodetektory a/nebo vyměni-
telné optické filtry (a popřípadě polarizátory $\delta_{1\mu}$). Dále může obsahovat D ale také více foto-
15 detektorů $\delta_{1\mu}$, které přivedou platné emitované fluorescenční záření, například (případ a_2)
pomocí světlovodivých vláken nebo světlovodivých svazků vláken. S jednotkou D odpoví-
dající případu a_1 může nastat kombinace n značkovacích látek M_μ ze záření a detekce pouze
jedna po druhé. S jednotkou D odpovídající případu a_2 může nastat kombinace n značkova-
cích látek M_μ ze záření a detekce jedna po druhé a potencionálně také zároveň. Provedení
20 z b) pod bodem II.2) přirozeně také zde postihuje rozlišné délce cesty a prostorovému úhly
fluorescenčního záření emitovaného ze značkovacích látek M_μ .

$$\text{II.4)} A_{\mu_1\nu_1\omega_1}/A_{\mu_2\nu_2\omega_2}/\dots/A_{\mu_{n-1}\nu_{n-1}\omega_{n-1}}/A_{\mu_n\nu_n\omega_n}/D_1/D_2/\dots/D_{n-1}/D_n$$

25 (n značkovací látky budou aktivovány zároveň v oblasti přesahu $L_{\mu\nu\omega}$ prostřednictvím odpoví-
dajících jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ a zároveň detekovány prostřednictvím jednotek D $_\mu$).

Současné záření například detekce n značkovacích látek se nechá v principu provést s umístěními
a geometrickými poměry jako byla popsána v bodě II.1), bodě II.2) v případě a_1 od a), v bodě
30 II.2) v b), bod II.3) v případě a_2 od a) a bod II.3) v případě a_2 od b).

Umístění a příkladné možnosti uspořádání přístrojů detektoru v případě I, to znamená při aktivaci
ve stejných zkušebních krychlových objemech, jsou obzvláště vhodné k aktivaci následující
časné jedna po druhé n značkovacích látek M_μ .

35 Umístění a příkladné možnosti uspořádání přístrojů detektoru v případě II, to znamená při
aktivaci odlišných zkušebních krychlových objemech, jsou obzvláště vhodné k současné aktivaci
všech n značkovacích látek M_μ . Zcela obzvláště jsou pod tím vhodné taková umístění příkladné
možnosti výstavby přístrojů detektoru, ve kterých mohou být detekována právě emitovaná
fluorescenční záření na prostorově odlišných místech.

40 Všeobecně může být vyzářeno aktivační záření jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ pulsně nebo nepřetržitě, to zna-
mená způsobem continuous-wave-(CW-). Dále může být s jednou frekvencí $f_{\mu\nu\omega}$ modulována
intenzita aktivačního záření každé jednotky $A_{\mu\nu\omega}$, tak že tato jednotka $A_{\mu\nu\omega}$ rovněž aktivuje
pomocí $f_{\mu\nu\omega}$ intenzitou modulované fluorescenční záření značkovací látky M_μ , které mohou být
45 D $_\mu$ selektivně měřené. Obvykle se přitom použije modulačních frekvencí, které se odlišují od
frekvence elektrické rozvodné sítě (obvykle 50 Hz), jakož i polovičních i celých násobků této
frekvence. V případě současné aktivace a detekce fluorescenčního záření emitovaného ze všech
značkovacích látek M_μ může být přes odlišné modulační frekvence $f_{\mu\nu\omega}$ dosaženo přiřazení
fluorescenčního záření platné značkovací látky M_μ jakož i lepšího poměru signálu a šumu.
50 K detekci intenzitou modulovaného fluorescenčního záření se použije obvykle „způsobu
lock-in“.

Výhodné provedení způsobu podle tohoto vynálezu vedoucí k detekci značkovacích látek v kapalinách, které jsou označovány způsobem podle tohoto vynálezu, existuje v časně po sobě následující aktivaci n značkovacích látek M_μ prostřednictvím jejich odpovídajících jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ ve stejném zkušebním krychlovém objemu a (časně po sobě nastávající) detekci právě prostřednictvím M_μ emitovaného fluorescenčního záření.

Další výhodné provedení způsobu podle tohoto vynálezu vedoucí k detekci značkovacích látek v kapalinách, které jsou označovány způsobem podle tohoto vynálezu, existuje v současně nastávající aktivaci n značkovacích látek M_μ prostřednictvím jejich odpovídajících jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ ve stejném zkušebním krychlovém objemu a současně nebo časně po sobě nastávající detekci právě prostřednictvím M_μ emitovaného fluorescenčního záření pomocí detektoru s mnoha vlnovými délkami.

Další výhodné provedení způsobu podle tohoto vynálezu vedoucí k detekci značkovacích látek v kapalinách, které jsou označovány způsobem podle tohoto vynálezu, existuje v současně nastávající aktivaci n značkovacích látek M_μ prostřednictvím vícebarevné jednotky A ve stejném zkušebním krychlovém objemu a současně nebo časně po sobě nastávající detekci právě prostřednictvím M_μ emitovaného fluorescenčního záření pomocí detektoru s mnoha vlnovými délkami.

Další výhodné provedení způsobu podle tohoto vynálezu vedoucí k detekci značkovacích látek v kapalinách, které jsou označovány způsobem podle tohoto vynálezu, existuje v současně nastávající aktivaci n značkovacích látek M_μ prostřednictvím právě platných frekvencí $f_{\mu\nu\omega}$ intenzitou modulovaných jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ ve stejném zkušebním krychlovém objemu a současně nebo časně po sobě nastávající detekci právě platného prostřednictvím M_μ emitovaného a intenzitou modulovaného fluorescenčního záření.

Další výhodné provedení způsobu podle tohoto vynálezu vedoucí k detekci značkovacích látek v kapalinách, které jsou označovány způsobem podle tohoto vynálezu, existuje v současně nastávající aktivaci n značkovacích látek M_μ prostřednictvím jednotek $A_{\mu\nu\omega}$ v právě platných různých zkušebních krychlových objemech a současně nebo časně po sobě nastávající detekci prostřednictvím M_μ emitovaného fluorescenčního záření pomocí právě platné jednotky D_μ .

Výhodně se použijí v jednotkách $A_{\mu\nu\omega}$ jako zdroje záření $\alpha_{\mu\nu\omega}$ polovodičový laser, polovodičová dioda nebo laser s pevným tělesem. Jestliže je žádaná aktivace všech nebo jednoho dílu značkovacích látek M_μ v těch hlavních absorpčních rozsazích $L_\mu(x)$ (s x rovno například 80, 90, 95 nebo 99), tak se použije v jednotkách $A_{\mu\nu\omega}$ jako zdrojů záření $\alpha_{\mu\nu\omega}$ polovodičový laser, polovodičová dioda nebo laser s pevným tělesem, jež vykáží maximální emise v spektrálním rozsahu $\lambda_{\max} - 100$ nm do $\lambda_{\max} + 20$ nm, přičemž $\lambda_{\max}$ označuje vlnovou délku absorpčního maxima platných značkovacích látek M_μ . Tyto maximální emise leží potom pravidelně uvnitř odpovídajících hlavních absorpčních rozsahů platných značkovacích látek. Alternativně se ale také může, jak je již výše vysvětleno, přivodit přizpůsobení hlavních absorpčních rozsahů $L_\mu(x)$ prostřednictvím vhodné volby x.

Jako fotodetektory δ_{μ} v jednotkách budou použity zejména polovodičové detektory, obzvláště křemíkové fotodiody nebo germaniové fotodiody.

Jestliže je aktivace všech nebo jednoho dílu značkovacích látek M_μ žádaná v hlavních absorpčních rozsazích $L_\mu(x)$ (s x hned například 80, 90, 95 nebo 99), pak se použije jako optický filtr ve fotodetektorech δ_{μ} jednotek D_μ přednostně interferenční filtr a/nebo hranový filtr s krátkovlnným transmisním rozsahem $\lambda_{\max}$ do $\lambda_{\max} + 80$ nm, přičemž $\lambda_{\max}$ označuje vlnovou délku absorpčního maxima příslušných značkovacích látek M_μ .

Popřípadě může být použito ještě jednoho nebo více NIR-polarizátorů.

Následující příklady mají objasnit blíže vynález.

5 Příklad 1

Směs 0,5 ppm A ($\text{PcH}_2-(3'\text{-methylfenyloxy})_4$) a B ($\text{PcH}-(3'\text{-methylpiperidino})_4$), je v bezolovnatém motorovém benzínu (oktanové číslo měřené metodou T 95) rozpuštěna (PcH označuje ftalokyaninový systém, ve kterém Me^1 (obecný vzorec Ia) představuje dvakrát atom vodíku a každý zbytek zbytkových párů R^1 a R^4 , R^5 a R^8 , R^9 a R^{12} jakož i R^{13} a R^{16} v obecném vzorci Ia představuje atom vodíku, další zbytek 3'-methylfenyloxyskupinu, například 3'-methylpiperidinoskupinu.

15 Absorpční spektra značkovacích látek A a B ukazují extinkce laseru použitého při vlnových délkách záření od 685 do 754 nm uváděné v tabulce 1 (v libovolných jednotkách):

Tabulka 1

laser	Extinkce A	Extinkce B
685 nm	1,3151	0,3137
754 nm	0,0171	0,9954

20 Uznává se, že při aktivaci A současně laserem s vlnovou délkou záření 685 nm je aktivováno v nepatrné míře také B.

Při záření A laseru s vlnovou délkou 685 nm a B s laseru s vlnovou délkou 754 nm se skládá fluorescenční signál B každý z jednoho dílu, kterého je dosaženo prostřednictvím záření B laserem s vlnovou délkou záření 685 nm a prostřednictvím záření B laserem s vlnovou délkou záření 754 nm.

Při použití A a (špatné) značkovací látky B', která nevykazuje žádnou oblast přesahu s A, a aktivace A laserem s vlnovou délkou záření 685 nm a B' laserem s vlnovou délkou záření 754 nm, by fluorescenční oblast fluorescenčního signálu přiměřeného B' na úkor neúspěšné aktivace B' laserem s vlnovou délkou záření 685 nm dopadla níže.

Dále se může k zabezpečení identity směsi značkovacích látek A a B (popřípadě označené kapaliny) určit jednak celková intenzita fluorescenčního záření, která se protne prostřednictvím odpovídajícího filtru ležícího ve fluorescenčních rozsazích značkovacích látek A a B, při současné aktivaci, jednak jediná intenzita při aktivaci s jediným laserem a aktivaci s jiným laserem. Tato tři měření tvoří dohromady (možný) nezaměnitelný otisk prstu.

40 Příklad 2

Směs 0,5 ppm B ($\text{PcH}_2-(3'\text{-methylpiperido})_4$) a C ($\text{NcH}_2-(\text{OC}_4\text{H}_9)_8$) je v bezolovnatém motorovém benzínu (oktanové číslo měřené metodou T 95) rozpuštěna (NcH_2 označuje naftalokyaninový systém, ve kterém Me^1 (obecný vzorec II) znamená dva atomy vodíku a všechny páry zbytků Y^1 a Y^2 , Y^3 a Y^4 , Y^5 a Y^6 jakož i Y^7 a Y^8 v obecném vzorci II odpovídají OC_4H_9).

Absorpční spektra značkovacích látek B a C ukazují extinkce laseru použitého při vlnových délkách záření od 754 do 855 nm uváděné v tabulce 2 (v libovolných jednotkách):

5 Tabulka 2

Laser	Extinkce A	Extinkce B
754 nm	0,9954	0,3824
855 nm	0,0037	9,9860

Uznává se, že při aktivaci B současně s laserem s vlnovou délkou záření 754 nm je aktivováno v nepatrné míře také C.

10 Při aktivaci B laserem s vlnovou délkou záření 745 nm a C laserem s vlnovou délkou záření 855 nm se skládá fluorescenční signál C každý z jednoho dílu, kterého je dosaženo prostřednictvím aktivace C laserem s vlnovou délkou záření 745 nm a prostřednictvím aktivace C laserem s vlnovou délkou záření 855 nm.

15 Při použití B a (falešné) značkovací látky C', která nevykazuje žádnou oblast přesahu s B, a aktivace B laserem s vlnovou délkou záření 754 nm a C' laserem s vlnovou délkou záření 855 nm, by fluorescenční oblast fluorescenčního signálu přiměřeného C' na úkor neúspěšné aktivace C' laserem s vlnovou délkou záření 754 nm dopadla níže.

20 Dále se může k zabezpečení identity směsi značkovacích látek B a C provést, jak je již v příkladu 1 provedeno, určení fluorescenčního signálu při současné a jediné aktivaci.

Příklad 3

25 Směs 0,5 ppm sloučenin A, B a C je rozpuštěna v bezolovnatém motorovém benzínu (oktanové číslo měřené metodou T 95) a aktivována současně 3 lasery při s vlnovými délkami záření 685, 754 a 855 nm. Fluorescenční světlo se filtruje přes tři filtry vlnových délek (propouštějící vlnové délky při 720, 790 a 860 nm) a detekuje se pomocí křemikové – pin – diody. Dosažené intenzity fluorescence jsou uvedeny v tabulce 3 (libovolné jednotky):

Tabulka 3

Filtr vlnových délek	Fluorescenční signál
720 nm	2705
790 nm	572
855 nm	1589

Příklad 4

Směs 2/9 (0,22) ppm sloučeniny A, 8/9 (0,88) ppm sloučeniny B a 8/9 (0,88) ppm sloučeniny C je v bezolovnatém benzínu rozpuštěna (oktanové číslo měřené metodou T 95) a současně aktivována třemi lasery při vlnových délkách 685, 754 a 855 nm. Výsledné fluorescenční světlo je filtrováno přes tři filtry vlnových délek (propouštějící vlnové délky při 720, 790 a 860 nm) a pomocí křemíkové – pin – diody se detekuje. Dostane se fluorescenční intenzita uvedená v tabulce 4 (libovolné jednotky):

10

Tabulka 4

Filtr vlnových délek	Fluorescenční signál
720 nm	2340
790 nm	950
855 nm	2705

Z příkladů 3 a 4 je zřejmé, že (při odpovídající kalibraci) rozdíl odlišných poměrů značkovacích látek vůči sobě navzájem jakož i odlišných absolutních množství značkovacích látek prostřednictvím intenzity jejich fluorescenčního signálu je možný.

15

20

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob detekce značkovacích látek v uhlovodících a směsích uhlovodíků, které jsou označeny za použití alespoň dvou značkovacích látek, které absorbují v oblasti spektra od 600 do 1200 nm a reemitují fluorescenční záření, přičemž absorpční rozsah nejméně jedné značkovací látky se překrývá s absorpčním rozsahem alespoň jedné jiné značkovací látky, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje použití zdrojů záření, které emitují záření v absorpčních rozsazích těchto značkovacích látek, a detekci fluorescenčního záření reemitovaného těmito značkovacími látkami, přičemž alespoň jeden z uvedených zdrojů záření emituje záření v přesahujícím absorpčním rozsahu alespoň jedné značkovací látky s absorpčním rozsahem alespoň jedné jiné značkovací látky, a přičemž alespoň jeden z uvedených zdrojů záření emituje záření, které není v přesahujícím absorpčním rozsahu alespoň jedné značkovací látky s absorpčním rozsahem alespoň jedné jiné značkovací látky, a kde počet zdrojů záření je menší nebo stejný jako počet značkovacích látek.
2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použijí značkovací látky, jejichž vlnové délky absorpčního maxima jsou v oblasti spektra od 600 do 1200 nm.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se přidává n značkovacích látek, přičemž n znamená celé číslo od 2 do 10.
4. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se přidává n značkovacích látek, přičemž n znamená celé číslo od 2 do 6.
5. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se přidá n značkovacích látek, přičemž n znamená celé číslo od 2 do 4.

45

6. Způsob podle jakéhokoli z nároků 1 až 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako značkovací látky přidávají sloučeniny, které jsou vybrány ze souboru sestávajícího z nekovových a kov obsahujících ftalokyaninů, z nekovových a kov obsahujících naftalokyaninů, komplexů niklu s ditiolenem, aminiových sloučenin aromatických aminů, methinových barviv, barviv založených na kyselině kvadrátové a barviv založených na kyselině krokonové.

10

Konec dokumentu
