



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e Comércio Exterior  
Instituto Nacional de Propriedade Industrial

(21) **PI0708384-0 A2**

(22) Data de Depósito: 23/02/2007  
(43) Data da Publicação: 24/05/2011  
(RPI 2107)



(51) *Int.Cl.:*  
C10L 1/00 2006.01  
C10M 171/00 2006.01  
C07D 471/06 2006.01  
C09B 5/62 2006.01

(54) Título: **USO DE DERIVADOS DE RILENO, DERIVADO DE RILENO, ÓLEO MINERAL, E, PROCESSOS PARA MARCAR ÓLEOS MINERAIS, E PARA IDENTIFICAR ÓLEOS MINERAIS**

(57) Resumo: USO DE DERIVADOS DE RILENO, DERIVADO DE RILENO, ÓLEO MINERAL, E, PROCESSOS PARA MARCAR ÓLEOS MINERAIS, E PARA IDENTIFICAR ÓLEOS MINERAIS A invenção refere-se ao uso de derivados de rileno de fórmula geral (1) como marcadores para líquidos, em que os símbolos e índices têm os significados dados na especificação.

(30) Prioridade Unionista: 01/03/2006 EP 06110552.4

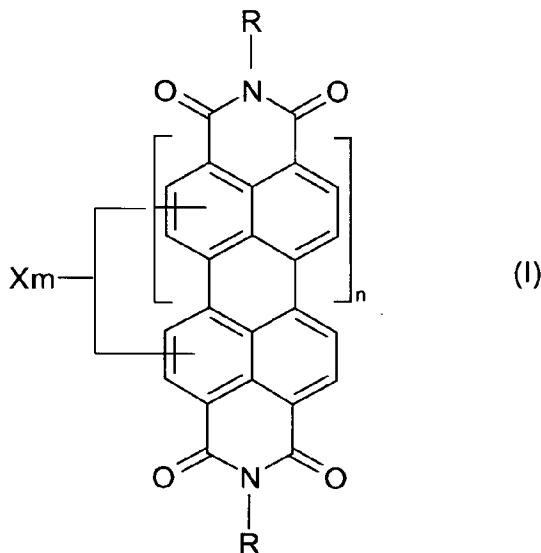
(73) Titular(es): Basf SE

(72) Inventor(es): Christos Vamvakaris, Martin Könemann, Rudiger Sens, Sophia Ebert, Thomas Gessner, Wolfgang Ahlers

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007051745 de 23/02/2007

(87) Publicação Internacional: WO WO2007/099059de 07/09/2007





“USO DE DERIVADOS DE RILENO, DERIVADO DE RILENO, ÓLEO MINERAL, E, PROCESSOS PARA MARCAR ÓLEOS MINERAIS, E PARA IDENTIFICAR ÓLEOS MINERAIS”

5 A invenção refere-se ao uso de compostos de rilenos como marcadores para líquidos, especialmente de óleos tais como óleos minerais, líquidos compreendendo tais compostos de rilenos e a um processo para marcar líquidos e para detectar líquidos comercializados.

10 É freqüentemente necessário marcar líquidos a fim de possibilitar a identificação dos líquidos assim marcados subsequentemente, por meio de métodos de detecção adequados. Por exemplo, as correntes de produto líquidas podem ser marcadas nas plantas industriais, tais como refinarias de óleo mineral e, assim, ser rastreadas.

15 A marcação dos óleos minerais, por exemplo, as diferentes qualidades dos combustíveis diesel e gasolina, é de grande significância econômica. Desta maneira, óleo de aquecimento, que usualmente goza de privilégios de taxa, pode ser diferenciado do óleo diesel geralmente mais altamente taxado.

20 Uma vez que a marcação deve normalmente ser invisível ao olho humano, são correspondentemente usados marcadores que absorvem e/ou emitem radiação fora da região visível do espectro ou que podem ser detectados mesmo em uma pequena quantidade, sem mudar a aparência visual do marcado, em comparação com o líquido não-marcado devido a sua cor intrínseca na região visível do espectro.

25 Quando os marcadores são para ser detectados diretamente na amostra de óleo mineral marcada por meio de um método espectroscópico, é vantajosamente possível utilizarem-se marcadores cuja absorção e/ou fluorescência estão dentro da faixa de comprimento de onda acima de 600 nm, uma vez que os próprios óleos minerais têm alta absorção e/ou fluorescência abaixo deste comprimento de onda, devido a seu teor de

aromáticos.

Por exemplo, o WO 94/02570 descreve um processo para marcar hidrocarbonetos ou óleos minerais com marcadores, que absorvem ou fluorescem na região infra-vermelha do espectro e podem, assim, ser detectados.

A marcação dos óleos minerais com marcadores que não são visíveis ao olho humano e sua detecção espectroscópica são detalhadas no documento EP 1 001 003.

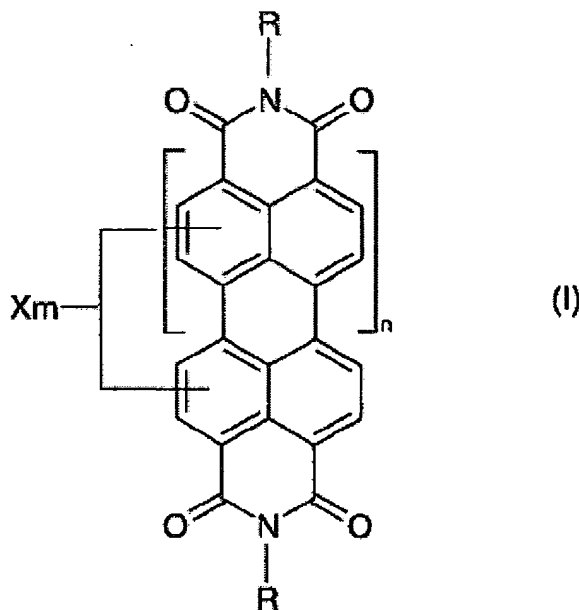
Marcadores extraíveis de ácido para hidrocarbonetos ou óleos minerais são descritos, por exemplo, no EP-A 0 519 270 e marcadores extraíveis de base, por exemplo, no WO 96/32462, a detecção dos marcadores geralmente sendo realizada visualmente em virtude de sua concentração no extrato e/ou em virtude de sua reação com reagentes adequados para formar produtos de reação coloridos.

Embora bons resultados já sejam obtidos com os marcadores conhecidos, há ainda uma larga necessidade de melhorias, por exemplo, referentes à redução da quantidade de marcadores, sua estabilidade em relação a outros aditivos ou suas possíveis influências nocivas, por exemplo, na admissão de combustível e saída do gás de exaustão de motores de combustão interna.

É assim um objetivo da invenção fornecer outros compostos para uso como marcadores para líquidos, especialmente para óleos minerais, que evitem as desvantagens conhecidas da aa pelo menos em algumas regiões e tenham propriedades de aplicação favoráveis, tais como boa solubilidade nos líquidos e boa detectabilidade, mesmo em quantidades ultra-pequenas, nos líquidos correspondentemente marcados.

Foi constatado que certos compostos de rileno são notavelmente adequados como marcadores para líquidos, especialmente óleos, tais como óleos minerais.

A invenção, portanto, provê o uso de derivados de rileno de fórmula geral (I) como marcadores para líquidos,



em que os símbolos e índices são definidos como segue

$n$  é um inteiro de 0 a 3;

5  $m$  é um inteiro de 0 a 2, quando  $n = 0$ ,

$m$  é um inteiro de 0 a 4, quando  $n = 1$ ,

$m$  é um inteiro de 0 a 4, quando  $n = 2$

$m$  é um inteiro de 0 a 6, quando  $n = 3$ ;

$X$  é o mesmo ou diferente e é

10 halogênio ou

$C_1$ - $C_{20}$  alquila,  $C_3$ - $C_{20}$ -alquen-2-ila ou  $C_3$ - $C_{20}$ -alquin-2-ila, cuja cadeia alquila pode, em cada caso, ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub> e que pode ser mono ou polissubstituída por ciano,  $C_1$ - $C_6$  alcóxi, -COOR<sup>2</sup>, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, arila que pode ser substituída por  $C_1$ - $C_{18}$  alquila ou  $C_1$ - $C_6$  alcóxi e/ou um radical heterocíclico de 5 a 7 membros, que é ligado via um átomo de hidrogênio e pode compreender outros heteroátomos e ser aromático;

ou

15 arilóxi, ariltio, hetarilóxi ou hetariltio, a cada um dos quais  
20 podem ser fundidos mais anéis de 5 a 7 membros, saturados ou insaturados,

cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -N=CR<sup>1</sup>-, -CO-, -SO- e/ou -SO<sub>2</sub>, onde o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído pelos radicais alquila (1), radicais cicloalquila (2), radicais arila ou hetarila (3) mencionados para R e/ou os radicais (i) e/ou (iv) mencionados ali;

ou

um anel de 5 a 9 membros, que é ligado via um átomo de nitrogênio e cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub>-, a que ser fundido um ou dois anéis de 4 a 8 membros insaturados ou saturados, cuja cadeia de carbono pode igualmente ser interrompida por estes componentes e/ou -N=, em que o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído por: hidroxila, nitro, -NHR<sup>2</sup>, carboxila, -COOR<sup>2</sup>, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> ou -NR<sup>2</sup>COR<sup>3</sup>;

C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alquila, cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub>- e que pode ser mono ou polissubstituído por ciano, hidroxila, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, -COOR<sup>2</sup>, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, arila que pode ser substituída por C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila ou C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi e/ou um radical heterocíclico de 5 a 7 membros, que é ligado via um átomo de nitrogênio e pode compreender mais heteroátomos e ser aromático;

C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> cicloalquila, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, e/ou -NR<sup>1</sup>-, e/ou que pode ser mono ou polissubstituído por C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila;

arila ou hetarila, cada um dos quais pode ser mono ou polissubstituído por C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, ciano, nitro, halogênio, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, -NR<sup>2</sup>COR<sup>3</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> e/ou arila ou hetarilazo, cada um dos quais pode ser substituído por C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi ou ciano,

ou

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alquiltio ou NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>;

R<sup>1</sup> é o mesmo ou diferente e é C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila,

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  são os mesmos ou diferentes e são cada um hidrogênio,

$C_1$ - $C_{18}$  alquila cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -CO-, -SO- e/ou -SO<sub>2</sub>- e que pode ser  
5 mono ou polissubstituída por  $C_1$ - $C_{12}$  alcóxi,  $C_1$ - $C_6$  alquiltio, hidroxila, mercapto, halogênio, ciano, nitro e/ou -COOR<sup>1</sup>;

arila ou hetarila, em cada uma das quais podem ser fundidos ainda anéis de 5 a 7 membros saturados ou insaturados, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, -CO-  
10 e/ou -SO<sub>2</sub>-, em que o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído por  $C_1$ - $C_{12}$  alquila e/ou os radicais supracitados mencionados como substituintes para alquila;

e

R é o mesmo ou diferente e é hidrogênio,

15 (1)  $C_1$ - $C_{30}$  alquila, cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, N=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>-, -CO-, -SO- e/ou -SO<sub>2</sub>- e que pode ser mono ou poli-substituído por:

20 (i)  $C_1$ - $C_{12}$  alcóxi,  $C_1$ - $C_6$  alquiltio, -C≡CR<sup>1</sup>-, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, hidroxila, mercapto, halogênio, ciano, nitro, -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-, -NR<sup>2</sup>-COR<sup>3</sup>-, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-, -SO<sub>2</sub>NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-, -COOR<sup>2</sup> e/ou -SO<sub>3</sub>R<sup>2</sup>;

25 (ii) arila ou hetarila, a que podem ser fundidos outros anéis de 5 a 7 membros, saturados ou insaturados, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -N=CR<sup>1</sup>-, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>-, -CO-, -SO- e/ou -SO<sub>2</sub>-, onde o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído por:  $C_1$ - $C_{18}$  alquila,  $C_1$ - $C_{12}$  alcóxi,  $C_1$ - $C_6$  alquiltio, -C≡CR<sup>1</sup>-, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, hidroxila, mercapto, halogênio, ciano, nitro, -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-, -NR<sup>2</sup>COR<sup>3</sup>-, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-, -SO<sub>2</sub>NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-, -COOR<sup>2</sup>-, -SO<sub>3</sub>R<sup>2</sup>-, arila e/ou hetarila, cada uma das quais pode ser substituída por  $C_1$ - $C_{18}$  alquila,  $C_1$ - $C_{12}$  alcóxi,

hidroxila, mercapto, halogênio, ciano, nitro,  $-NR^2R^3$ ,  $-NR^2COR^3$ ,  $-CONR^2R^3$ ,  $-SO_2NR^2R^3$ ,  $-COOR^2$  e/ou  $-SO_3R^2$ ;

(iii)  $C_3$ - $C_8$  cicloalquila, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^1-$ ,  $-N=CR^1$ ,  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-CO-$ ,  $-SO-$  e/ou  $-SO_2-$  e a que podem ser fundidos outros anéis de 5 a 7 membros saturados ou insaturados, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^1-$ ,  $-N=CR^1$ ,  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-CO-$ ,  $-SO-$  e/ou  $-SO_2-$ , em que o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído por:  $C_1$ - $C_{18}$  alquila,  $C_1$ - $C_{12}$  alcóxi,  $C_1$ - $C_6$  alquiltio,  $-C\equiv CR^1$ ,  $CR^1=CR^1_2$ , hidroxila, mercapto, halogênio, ciano, nitro,  $-NR^2R^3$ ,  $-NR^2COR^3$ ,  $-CONR^2R^3$ ,  $-SO_2NR^2R^3$ ,  $-COOR^2$  e/ou  $SO_3R^2$ ;

(iv) um radical arila-U-, que pode ser mono ou polissubstituído pelos radicais acima mencionados como substituintes para os radicais arila (ii), em que U é um componente  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^1-$ ,  $-CO-$ ,  $-SO-$  ou  $-SO_2-$ ;

(2)  $C_3$ - $C_8$ -cicloalquila, a que pode ser fundido outros anéis de 5 a 7 membros, saturados ou insaturados, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^1-$ ,  $-N=CR^1-$ ,  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-CO-$ ,  $-SO-$  e/ou  $-SO_2-$ , em que o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído pelos: radicais (i), (ii), (iii), (iv) e/ou

(v)  $C_1$ - $C_{30}$  alquila, cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^1-$ ,  $-N=CR^1-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-CO-$ ,  $-SO-$  e/ou  $-SO_2-$  e que pode ser mono ou polissubstituída por:  $C_1$ - $C_{12}$  alcóxi,  $C_1$ - $C_6$  alquiltio,  $-C\equiv CR^1$ ,  $-CR^1=CR^1_2$ , hidroxila, mercapto, halogênio, ciano, nitro,  $-NR^2R^3$ ,  $-NR^2COR^3$ ,  $-CONR^2R^3$ ,  $-SO_2NR^2R^3$ ,  $-COOR^2$ ,  $-SO_3R^2$ , arila e/ou  $C_4$ - $C_7$  cicloalquila saturada ou insaturada, cujo esqueleto pode ser interrompido por um ou mais componentes  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^1-$ ,  $-N=CR^1-$ ,  $-CR^1=CR^1-$ ,  $-CO-$ ,  $-SO-$  e/ou  $-SO_2-$ , em que cada um dos radicais arila e cicloalquila pode ser mono ou polissubstituído por  $C_1$ - $C_{18}$  alquila e/ou os radicais acima mencionados como substituintes para alquila;

(3) arila ou hetarila, a que podem ser fundidos mais anéis de 5 a 7 membros saturados ou insaturados, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -N=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>-, -CO-, -SO- e/ou -SO<sub>2</sub>-, em que o inteiro sistema de anéis pode ser substituído pelos radicais (i), (ii), (iii), (iv), (v) e/ou arila e/ou hetarilazo, cada um dos quais pode ser substituído por C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi e/ou ciano.

No contexto da invenção, o termo rilenos inclui naftalenos (n = 0).

10 Todos os grupos alquila ocorrendo na fórmula (I) pode ser de cadeia reta ou ramificada. Os radicais aromáticos que são substituídos geralmente têm até 3, preferivelmente 1 ou 2 dos substituintes mencionados.

Exemplos de radicais X, R, R<sup>1</sup> a R<sup>4</sup> e, se apropriado, de seus substituintes particulares incluem:

15 - metila, etila, propila, isopropila, butila, isobutyla, terc-butyla, pentila, isopentila, neopentila, terc-pentila, hexila, 2-metilpentila, heptila, 1-etilpentila, octila, 2-etilexila, isooctila, nonila, isononila, decila, isodecila, undecila, dodecila, tridecila, isotridecila, tetradecila, pentadecila, hexadecila, heptadecila, octadecila, nonadecila e eicosila (os termos acima isooctila, isononila, isodecila e isotridecila são termos triviais e originam-se dos álcoois obtidos pelo processo oxo);

20 - 2-metoxietila, 2-etoxietila, 2-propoxietila, 2-isopropoxietila, 2-butoxietila, 2- e 3-metoxipropila, 2- e 3-etoxipropila, 2- e 3-propoxipropila, 2- e 3-butóxi-propila, 2- e 4-metoxibutyla, 2- e 4-etoxibutyla, 2- e 4-propoxibutyla, 3,6-dioxa-heptila, 3,6-dioxaoctila, 4,8-dioxanonila, 3,7-dioxaoctila, 3,7-dioxanonila, 4,7-dioxaoctila, 4,7-dioxanonila, 2- e 4-butoxibutyla, 4,8-dioxadecila, 3,6,9-trioxadecila, 3,6,9-trioxaundecila, 3,6,9-trioxadodecila, 3,6,9,12-tetraoxatridecila e 3,6,9,12-tetroxatetradecila;

- 2-metiltioetila, 2-etiltioetila, 2-propiltioetila, 2-

isopropiltioetila, 2-butiltioetila, 2- e 3-metiltiopropila, 2- e 3-etiltiopropila, 2- e 3-propiltiopropila, 2- e 3-butiltiopropila, 2- e 4-metiltiobutila, 2- e 4-etiltiobutila, 2- e 4-propiltiobutila, 3,6-ditiaeptila, 3,6-ditiaoctila, 4,8-ditianonila, 3,7-ditiaoctila, 3,7-ditianonila, 2- e 4-butiltiobutila, 4,8-ditiadecila, 3,6,9-tritiadecila, 3,6,9-tritiaundecila, 3,6,9-tritiadodecila, 3,6,9,12-tetratiatridecila e 3,6,9,12-tetratiatetradecila;

- 2-monometil e 2-monoetilaminoetila, 2-dimetilaminoetila, 2 e 3-dimetilaminopropila, 3-monoisopropilaminopropila, 2 e 4-monopropilaminobutila, 2- e 4-dimetilaminobutila, 6-metil-3,6-diazaeptila, 3,6-dimetil-3,6-diazaeptila, 3,6-diazaoctila, 3,6-dimetil-3,6-diazaoctila, 9-metil-3,6,9-triadecila, 3,6,9-trimetil-3,6,9-triazadecila, 3,6,9-triazaundecila, 3,6,9-trimetil-3,6,9-triazaundecila, 12-metil-3,6,9,12-tetraazatridecila e 3,6,9,12-tetrametil-3,6,9,12-tetraazatridecila;

- (1-etiletilideno)aminoetileni, (1-etiletilideno)aminopropileno, (1-etil-etilideno)aminobutileno, (1-etiletilideno)aminododecileno e (1-etiletilideno)-aminododecileno;

propan-2-on-1-ila, butan-3-on-1-ila, butan-3-on-2-ila e 2-etilpenta-3-on-1-ila;

- 2-metilsulfoxidoetila, 2-etilsulfoxidoetila, 2-propilsulfoxidoetila, 2-isopropilsulfoxidoetila, 2-butilsulfoxidoetila, 2 e 3-metilsulfoxidopropila, 2 e 3-etilsulfoxidopropila, 2 e 3-propilsulfoxidopropila, 2 e 3-butilsulfoxidopropila, 2 e 4-metilsulfoxidobutila, 2 e 4-etilsulfoxidobutila, 2 e 4-propilsulfoxidobutila e 4-butilsulfoxidobutila;

- 2-metilsulfoniletila, 2-etilsulfoniletila, 2-propilsulfoniletila, 2-isopropilsulfoniletila, 2-butilsulfoniletila, 2- e 3-metilsulfonilpropila, 2 e 3-etilsulfonilpropila, 2 e 3-propilsulfonilpropila, 2 e 3-butilsulfonilpropila, 2 e 4-propilsulfonilbutila e 4-butilsulfonilbutila;

- carboximetila, 2-carboxietila, 3-carboxipropila, 4-carboxibutila, 5-carboxipentila, 6-carboxiexila, 8-carboxioctila, 10-

carboxidecila, 12-carboxidodecila e 14-carboxitetradecila;

- sulfometila, 2-sulfoetila, 3-sulfopropila, 4-sulfobutila, 5-sulfopentila, 6-sulfoexila, 8-sulfooctila, 10-sulfodecila, 12-sulfododecila e 14-sulfotetradecila;

5 - 2-hidroxietila, 2- e 3-hidroxipropila, 1-hidroxiprop-2-ila, 3- e 4-hidroxibutila, 1-hidroxibut-2-ila e 8-hidroxi-4-oxaoctila;

- 2-cianoetila, 3-cianopropila, 3- e 4-cianobutila, 2-metil-3-etil-3-cianopropila, 7 -ciano-7 -etileptila e 4,7 -dimetil-7 -cianoeptila;

10 - 2-cloroetila, 2- e 3-cloropropila, 2-, 3- e 4-clorobutila, 2-bromoetila, 2- e 3-bromopropila e 2-, 3- e 4-bromobutila;

- 2-nitroetila, 2- e 3-nitropropila e 2-,3- e 4-nitrobutil

- metóxi, etóxi, propóxi, isopropóxi, butóxi, isobutóxi, sec-butóxi, terc-butóxi, pentóxi, isopentóxi, neopentóxi, terc-pentoxi e hexóxi;

15 - metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, butiltio, isobutiltio, sec-butiltio, terc-butiltio, pentiltio, isopentiltio, neopentiltio, terc-pentiltio e hexiltio;

- metilamino, etilamino, propilamino, isopropilamino, butilamino, isobutilamino, pentilamino, hexilamino, dimetilamino, metiletilamino, dietilamino, dipropilamino, diisopropilamino, dibutilamino, 20 diisobutilamino, dipentilamino, diexilamino, diciclopentilamino, dicicloexilamino, dicicloeptilamino, difenilamino e dibenzilamino;

- formilamino, acetilamino, propionilamino e benzoilamino;

25 - carbamoíla, metilaminocarbonila, etilaminocarbonila, propilaminocarbonila, butil-aminocarbonila, pentilaminocarbonila, hexilaminocarbonila, heptilaminocarbonila, octilaminocarbonila, nonilaminocarbonila, decilaminocarbonila e fenilamino-carbonila;

- aminossulfonila, N,N-dimetilaminossulfonila, N,N-dietilaminossulfonila, N,N-dipropilaminossulfonila, N,N-diisopropilaminossulfonila, N,N-dibutilaminossulfonila, N,N-diisobutil-

- aminossulfonila, N,N-di-sec-butilaminossulfonila, N,N-di-terc-butilaminossulfonila, N,N-dipentilaminossulfonila, N,N-diexilaminossulfonila, N,N-dieptilaminossulfonila, N,N-dioctilaminossulfonila, N,N-dinonilaminossulfonila, N,N-didodecilaminossulfonila, N-metil-N-etilaminossulfonila, N-metil-N-dodecilamino-sulfonila, N-dodecilaminossulfonila, (N,N-dimetilamino)etilaminossulfonila, N,N-(propoxietil)dodecilaminosulfonila, N,N-difenilaminosulfonila, N,N-(4-terc-butilfenil)octadecilaminosulfonila e N,N-bis(4-clorofenil)aminosulfonila;
- 10 - metoxicarbonila, etoxicarbonila, propoxicarbonila, isopropoxicarbonila hexóxi-carbonila, dodeciloxicarbonila, octadeciloxicarbonila, fenoxicarbonila, (4-terc-butil-fenoxi)carbonila e (4-clorofenóxi)carbonila;
- metoxisulfonila, etoxisulfonila, propoxisulfonila, 15 isopropoxisulfonila, butoxisulfonila, isobutoxisulfonila, terc-butoxisulfonila, hexoxisulfonila, dodeciloxisulfonila, octadecil-oxisulfonila, fenoxisulfonila, 1- e 2-naftiloxisulfonila, (4-terc-butilfenóxi)-sulfonila e (4-clorofenóxi)sulfonila;
- cloro, bromo e iodo;
- 20 - fenilazo, 2-naftilazo, 2-piridilazo e 2-pirimidilazo;
- ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, 2- e 3-metilciclopentila, 2- e 3-etilciclopentila, cicloexila, 2-, 3- e 4-metilcicloexila, 2-, 3- e 4-etilcicloexila, 3- e 4-propilcicloexila, 3- e 4-isopropilcicloexila, 3- e 4-butilcicloexila, 3- e 4-sec-butilcicloexila, 3- e 4-terc-butilcicloexila, 25 cicloeptila, 2-, 3- e 4-metilcicloeptila, 2-, 3- e 4-etilcicloeptila, 3- e 4-propilcicloeptila, 3- e 4-isopropilcicloeptila, 3- e 4-butilcicloeptila, 3- e 4-sec-butilcicloeptila, 3- e 4-terc-butilcicloeptila, ciclooctila, 2-, 3-, 4- e 5-metilciclooctila, 2-, 3-, 4- e 5-etilciclooctila e 3-, 4- e 5-propilciclooctila; 3- e 4-hidroxicicloexila, 3- e 4-nitrocicloexila e 3- e 4-clorocicloexila;

- 1-, 2- e 3-ciclopentenila, 1-, 2-, 3- e 4-cicloexenila, 1-, 2- e 3-cicloeptenila e 1-, 2-, 3- e 4-ciclooctenila;

- 2-dioxanila, 1-morfolinila, 1-tiomorfolinila, 2- e 3-tetrahidrofurila, 1-, 2- e 3-pirrolidinila, 1-piperazila, 1-dicetopiperazila e 1-, 2-, 3- e 4-piperidila;

- fenila, 2-naftila, 2- e 3-pirridila, 2-, 3- e 4-piridila, 2-, 4- e 5-pirimidila, 3-, 4- e 5-pirazolila, 2-, 4- e 5-imidazolila, 2-, 4- e 5-tiazolila, 3-(1,2,4-triazila), 2-(1,3,5 triazia), 6-quinaldila, 3-, 5-, 6- e 8-quinolinila, 2-benzoxazolila, 2-benzotiazolila, 5-benzotiadiazolila, 2- e 5-benzimidazolila e 1- e 5-isoquinolila;

- 1-,2-,3-,4-,5-,6- e 7-indolila, 1-,2-,3-,4-,5-,6- e 7-isoindolila, 5-(4-metilisoindolila), 5-(4-fenilisoindolila), 1-, 2-, 4-, 6-, 7- e 8-(1,2,3,4-tetraidroisoquinolinila), 3-(5-fenil)-(1,2,3,4-tetraidroisoquinolinila), 5-(3-dodecil-(1,2,3,4-tetraidroiso-quinolinila), 1-,2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- e 8-(1,2,3,4-tetraidroquinolinila) e 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- e 8-cromanila, 2-, 4- e 7-quinolinila, 2-(4-fenilquinolinila) e 2-(5-etilquinolinila);

- 2-,3- e 4-metilfenila, 2,4-, 3,5- e 2,6-dimetilfenila, 2,4,6-trimetilfenila, 2-, 3- e 4-etilfenila, 2,4-, 3,5- e 2,6-dietilfenila, 2,4,6-trietilfenila, 2-, 3- e 4-propilfenila, 2,4-, 3,5- e 2,6-dipropilfenila, 2,4,6-tripropilfenila, 2-, 3- e 4-isopropilfenila, 2,4-, 3,5- e 2,6-diisopropilfenila, 2,4,6-triisopropilfenila, 2-, 3- e 4-butilfenila, 2,4-, 3,5- e 2,6-dibutilfenila, 2,4,6-tributilfenila, 2-, 3- e 4-isobutilfenila, 2,4-, 3,5- e 2,6-diisobutilfenila, 2,4,6-triisobutilfenila, 2-, 3- e 4-sec-butilfenila, 2,4-, 3,5- e 2,6-di-sec-butilfenila e 2,4,6-tri-sec-butilfenil; 2-, 3- e 4-metoxifenila, 2,4-, 3,5- e 2,6-dimetoxifenila, 2,4,6-trimetoxifenila, 2-, 3- e 4-etoxifenila, 2,4-, 3,5- e 2,6-dietoxifenila, 2,4,6-trietoxifenila, 2-, 3- e 4-propoxifenila, 2,4-, 3,5- e 2,6-dipropoxifenila, 2-, 3- e 4-isopropoxifenila, 2,4- e 2,6-diisopropoxifenila e 2-, 3- e 4-butoxifenil; 2-,3- e 4-clorofenila e 2,4-, 3,5- e 2,6-diclorofenil; 2-, 3- e 4-hidroxifenila e 2,4-, 3,5- e 2,6-dihidroxifenil; 2-, 3- e 4-cianofenil; 3- e 4-

carboxifenil; 3- e 4-carboxamidofenila, 3- e 4-N-metilcarboxamidofenila e 3- e 4-N-etilcarboxamidofenil; 3- e 4-acetilaminofenila, 3- e 4-propionilaminofenila e 3- e 4-butilaminofenil; 3- e 4-N-fenilaminofenila, 3- e 4-N-(o-tolila)aminofenila, 3- e 4-N-(m-tolila)aminofenila e 3 e 4-N-(p-tolila)aminofenil; 3- e 4-(2-piridila)aminofenila, 3- e 4-(3-piridila)aminofenila, 3- e 4-(4-piridila)aminofenila, 3- e 4-(2-pirimidila)aminofenila e 4-(4-pirimidila)aminofenila;

- 4-fenilazofenila, 4-(1-naftilazo)fenila, 4-(2-naftilazo)fenila, 4-(4-naftilazo)fenila, 4-(2-piridilazo)fenila, 4-(3-piridilazo)fenila, 4-(4-piridilazo)fenila, 4-(2-pirimidilazo)fenila, 4-(4-pirimidilazo)fenila e 4-(5-pirimidilazo)fenila;

- fenóxi, feniltio, 2-naftóxi, 2-naftiltio, 2-, 3- e 4-piridilóxi, 2-, 3- e 4-piridiltio, 2-, 4- e 5-pirimidilóxi e 2-, 4- e 5-pirimidiltio;

- etinila, 1- e 2-propinila, 1-, 2- e 3-butinila, 1-, 2-, 3- e 4-pentinila, 3-metil-1butinila, 1-, 2-, 3-, 4- e 5-hexinila, 3- e 4-metil-1-pentinila, 3,3-dimetil-1-butinila, 1-heptinila, 3-, 4- e 5-metil-1-hexinila, 3,3-, 3,4- e 4,4-dimetil-1-pentinila, 3etil-1-pentinila, 1-octinila, 3-, 4-, 5- e 6-metil-1-heptinila, 3,3-, 3,4-, 3,5-, 4,4- e 4,5-dimetil-1-hexinila, 3-, 4- e 5-etil-1-hexinila, 3-etil-3-metil-1-pentinila, 3etil-4-metil-1-pentinila, 3,3,4- e 3,4,4-trimetil-1-pentinila, 1-noninila, 1-decinila, 1-undecinila e 1-dodecinila;

- 4-ciano-1-butinila, 5-ciano-1-pentinila, 6-ciano-1-hexinila, 7-ciano-1-heptinila e 8-ciano-1-octinila;

- 4-hidroxi-1-butinila, 5-hidroxi-1-pentinila, 6-hidroxi-1-hexinila, 7-hidróxi-1-heptinila, 8-hidróxi-1-octinila, 9-hidróxi-1-noninila, 10-hidróxi-1-decinila, 11-hidroxi-1-undecinila e 12-hidróxi-1-dodecinila;

- 4-carbóxi-1-butinila, 5-carbóxi-1-pentinila, 6-carbóxi-1-hexinila, 7-carbóxi-1-heptinila, 8-carbóxi-1-octinila, 4-metilcarbóxi-1-butinila, 5-metilcarbóxi-1-pentinila, 6-metilcarbóxi-1-hexinila, 7 -metilcarbóxi-1-heptinila, 8-metilcarbóxi-1-octinila, 4etilcarbóxi-1-butinila, 5-etilcarbóxi-1-

pentinila, 6-etilcarbóxi-1-hexinila, 7 -etilcarbóxi-1-heptinila e 8-etilcarbóxi-1-octinila;

5 - 1-etenila, 1- e 2-propenila, 1-, 2- e 3-butenila, 1-, 2-, 3- e 4-pentenila, 3-metil-1-butenila, 1-, 2-, 3-, 4- e 5-hexenila, 3- e 4-metil-1-pentenila, 3,3-dimetil-1butenila, 1-heptenila, 3-, 4- e 5-metil-1-hexenila, 3,3-, 3,4- e 4,4-dimetil-1-pentenila, 3-etil-1-pentenila, 1-octenila, 3-, 4-, 5- e 6-metil-1-heptenila, 3,3-, 3,4-, 3,5-, 4,4- e 4,5-dimetil-1-hexenila, 3-, 4- e 5-etil-1-hexenila, 3-etil-3-metil-1-pentenila, 3-etil-4-metil-1-pentenila, 3,3,4- e 3,4,4-trimetil-1-pentenila, 1-nonenila, 1-decenila, 1-undecenila e 1-  
10 dodecenila;

- 4-ciano-1-butenila, 5-ciano-1-pentenila, 6-ciano-1-hexenila, 7-ciano-1-heptenila e 8-ciano-1-octenila;

15 - 4-hidróxi-1-butenila, 5-hidróxi-1-pentenila, 6-hidróxi-1-hexenila, 7-hidróxi-1-heptenila, 8-hidróxi-1-octenila, 9-hidróxi-1-nonenila, 10-hidróxi-1-decenila, 11-hidroxi-1-undecenila e 12-hidróxi-1-dodecenila;

20 - 4-carbóxi-1-butenila, 5-carbóxi-1-pentenila, 6-carbóxi-1-hexenila, 7-carbóxi-1-heptenila, 8-carbóxi-1-octenila, 4-metilcarbóxi-1-butenila, 5-metilcarbóxi-1-pentenila, 6-metilcarbóxi-1-hexenila, 7 -metilcarbóxi-1-heptenila, 8-metilcarbóxi-1-octenila, 4-etilcarbóxi-1-butenila, 5-etilcarbóxi-1-pentenila, 6-etilcarbóxi-1-hexenila, 7 -etilcarbóxi-1-heptenila e 8-etilcarbóxi-1-octenila.

Os derivados de naftaleno inventivos preferivelmente contêm 2 substituintes X.

25 Os derivados de perileno inventivos preferivelmente contêm 2 substituintes X.

Os derivados de terrileno inventivos preferivelmente contêm 2 ou 4 substituintes X.

Os derivados de quaterileno inventivos preferivelmente contêm 2,4 ou 6 substituintes X.

Quando eles são preparados, os derivados de rileno (i) são geralmente obtidos na forma de misturas de produtos com diferentes graus de substituição ou como isômeros que, se desejado, podem ser separados, por exemplo, por cromatografia.

5 Em uma forma de realização preferida, os derivados de rileno (i) são usados na forma da mistura formada na síntese.

Os símbolos e índices da fórmula (I) são preferivelmente definidos como segue:

n é preferivelmente 0, 1, 2 ou

10 m é preferivelmente um inteiro de 0 a 2, isto é, 0, 1 ou 2, quando n = 0

m é preferivelmente um inteiro de 0 a 4, isto é, 0, 1, 2, 3 ou 4, quando n = 1.

15 m é preferivelmente um inteiro de 0 a 4, isto é, 0, 1, 2, 3 ou 4, quando n = 2.

m é preferivelmente um inteiro de 0 a 6, isto é, 0, 1, 2, 3 ou 4, quando n = 3.

X é preferivelmente o mesmo ou diferente e é 0, 1, 2, 3, 4, 5 ou 6,

20  $C_1$ - $C_{20}$  alquila,  $C_3$ - $C_{20}$ -alquen-2-ila ou  $C_3$ - $C_{20}$ -alquin-2-ila, cuja cadeia alquila pode, em cada caso, ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub> e que pode ser mono ou polissubstituída por ciano,  $C_1$ - $C_6$  alcóxi, -COOR<sup>2</sup>, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, arila que pode ser substituída por  $C_1$ - $C_{18}$  alquila ou  $C_1$ - $C_6$  alcóxi e/ou um radical  
25 heterocíclico de 5 a 7 membros, que é ligado via um átomo de hidrogênio e pode compreender outros heteroátomos e ser aromático;

arilóxi, ariltio, hetarilóxi ou hetariltio, a cada um dos quais podem ser fundidos mais anéis de 5 a 7 membros, saturados ou insaturados, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais



cada um hidrogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila, que pode ser substituída por C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, halogênio, hidroxila, carboxila e/ou ciano; arila ou hetarila, que podem ser substituídas pelos radicais acima mencionados por alquila e por C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila.

5 R é preferivelmente C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alquila, cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub>- e que podem ser mono ou polissubstituídos por ciano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, arila que pode ser substituída por C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila ou C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi e/ou um radical heterocíclico de 5 a 7 membros, que é ligado via um átomo de nitrogênio e que pode compreender outros heteroátomos e ser aromático;

10 C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> cicloalquila, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, e/ou -NR<sup>1</sup>- e/ou que pode ser mono ou polissubstituída por C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila;

15 arila ou hetarila, que pode ser mono ou polissubstituída por C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, ciano, nitro, halogênio, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, -COOR<sup>2</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>2</sup> e/ou aril ou hetearilazo, cada uma das quais pode ser substituída por C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi ou ciano.

Preferência é dada aos compostos de fórmula (I), em que todos os símbolos e índices têm as definições preferidas.

20 Mais preferivelmente, os símbolos e índices da fórmula (I) são definidos como segue:

n é mais preferivelmente 0, 1, 2 ou 3.

m é mais preferivelmente 0 ou 2, quando n = 0

m é mais preferivelmente 0, 2 ou 4, quando n = 1.

m é mais preferivelmente 0, 2 ou 4, quando n = 2.

25 m é mais preferivelmente 0, 2, 4 ou 6, quando n = 3.

X é mais preferivelmente o mesmo ou diferente, preferivelmente o mesmo, e é NHR<sup>3</sup>, fenilóxi, feniltio, fenilamino, pirimidilóxi, pirimidiltio, pirrolidinila ou piperidinila, em cada caso não substituído ou substituído por um ou mais radicais do grupo de (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)

alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) alcóxi, ciano, COOR<sup>1</sup> e SO<sub>3</sub>R<sup>1</sup>.

R<sup>1</sup> é mais preferivelmente hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila.

R<sup>3</sup> é mais preferivelmente hidrogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila, que pode ser substituída por C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, halogênio, hidroxila, carboxila e/ou ciano; arila ou hetarila, que pode ser substituída pelos radicais acima mencionados para alquila e por C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila.

R é mais preferivelmente (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>) alquila ou fenila, que é não substituída ou substituída por um ou mais grupos (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) alquila.

Preferência particular é dada aos compostos de fórmula (I), em que todos os símbolos e índices têm as definições particularmente preferidas.

Mesmo mais preferivelmente, os símbolos e índices na fórmula (I) são definidos como segue:

n é mesmo mais preferivelmente 0, 1, 2 ou 3.

m é mais preferivelmente 0 ou 2, quando n = 0

m é mais preferivelmente 0, 2 ou 4, quando n = 1.

m é mais preferivelmente 0, 2 ou 4, quando n = 2.

m é mais preferivelmente 0, 2, 4 ou 6, quando n = 3.

X é mesmo mais preferivelmente o mesmo ou diferente, preferivelmente o mesmo e é NH(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) alquila, fenóxi, fenilamino, pirrolidinila, piperidinila, em que os radicais mencionados são não substituídos ou cada um substituído por de um a três grupos (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) alquila.

R é mesmo mais preferivelmente (C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>) alquila ou fenila, que é substituída por um ou mais grupos (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) alquila.

Preferência muito particular é dada a compostos de fórmula (I), em que todos os símbolos e índices têm as definições muito particularmente preferidas.

Especial e preferivelmente, os símbolos e índices da fórmula (I) são definidos como segue:

n é especial e preferivelmente 0, 1, 2 ou 3.

m é especial e preferivelmente 0 ou 2, quando  $n = 0$ .

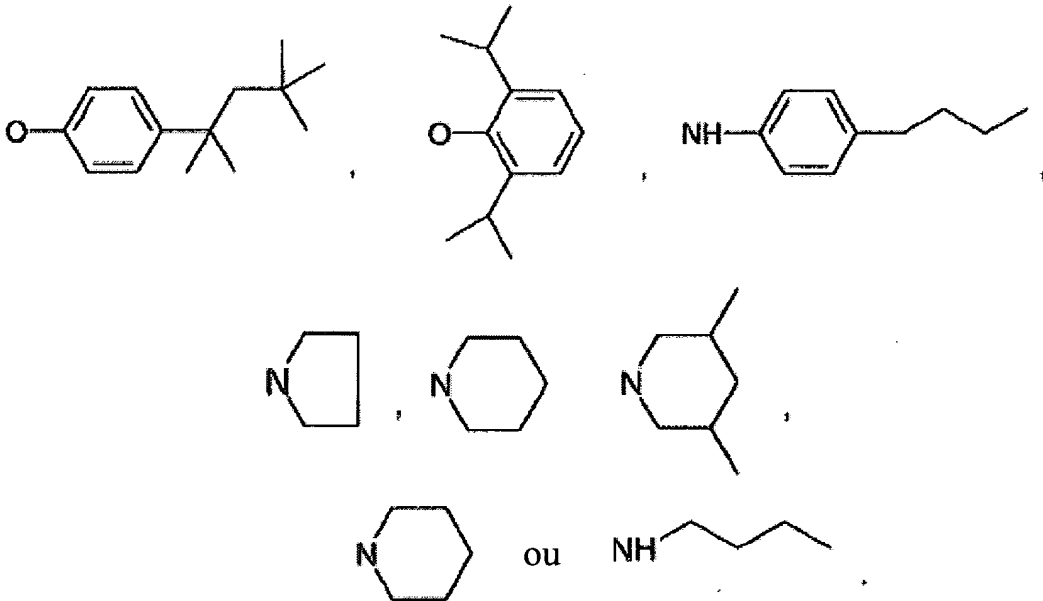
m é especial e preferivelmente 0, 2 ou 4, quando  $n = 1$ .

m é especial e preferivelmente 0, 2 ou 4, quando  $n = 2$ .

m é especial e preferivelmente 0, 2, 4 ou 6, quando  $n = 3$

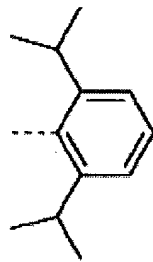
5

X é especial e preferivelmente



e

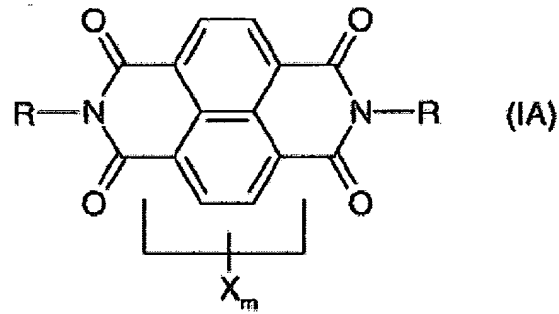
R é especial e preferivelmente



Preferência especial é dada aos compostos de fórmula (I), em que todos os símbolos e índices têm as definições especialmente preferidas.

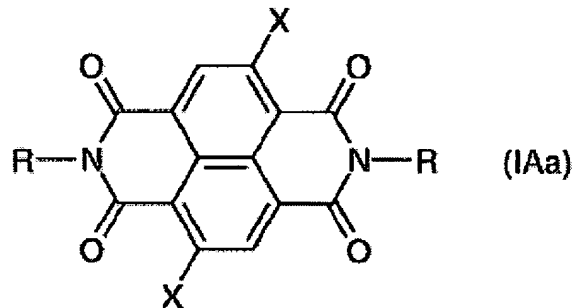
10

Compostos preferidos de fórmula (I) são também aqueles de fórmula (IA)



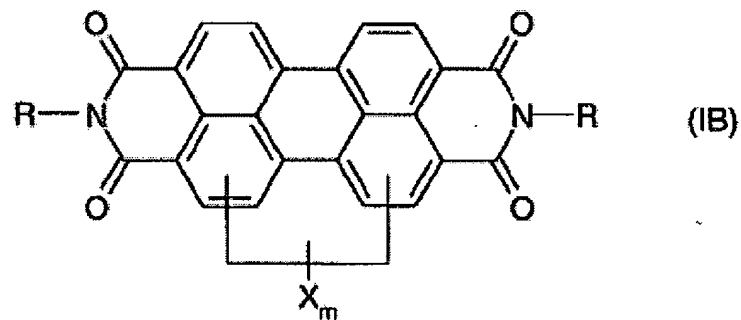
em que os símbolos e índices são como definidos na fórmula (I).

Compostos particularmente preferidos de fórmula (I) são aqueles de fórmula (IAa)



em que os símbolos e índices são como definidos na fórmula (I).

Preferência é ainda dada aos compostos de fórmula (IB)



em que os símbolos e índices são definidos como segue:

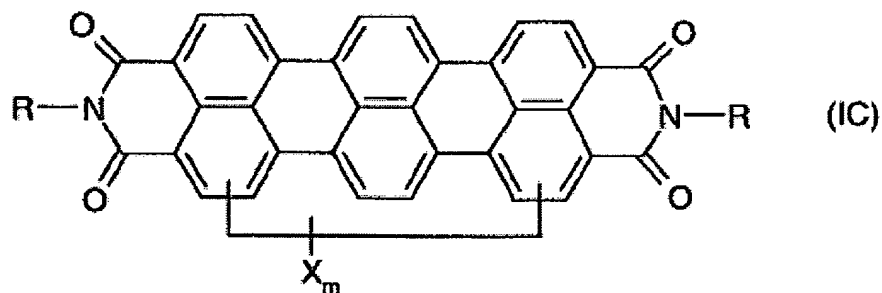
X é o mesmo ou diferente e é C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alcóxi, arilóxi, se apropriado substituído como especificado na fórmula (I), ou um anel de 5 a 9 membros ligado via um átomo de nitrogênio, se apropriado modificado como especificado na fórmula (I); e

R, m são como definidos na fórmula (I).

Os compostos de fórmula (IA) e (IB) são descritos, por

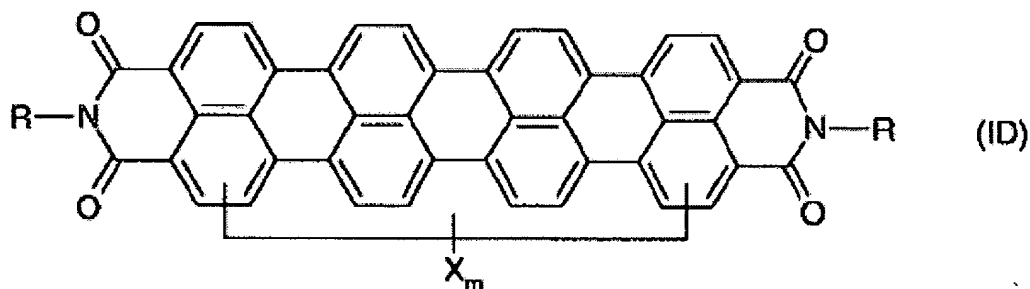
exemplo, no EP-A 0 648 817 e WO 97/22607.

Preferência é ainda dada aos compostos de fórmula (IC)



em que X é arilóxi, se apropriado substituído como especificado na fórmula (I), e m e R são como definidos na fórmula (I).

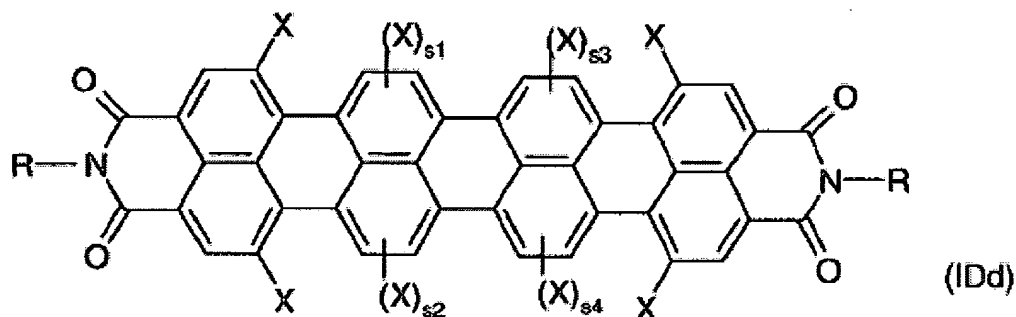
5 Compostos preferidos de fórmula (I) são aqueles de fórmula (ID)



em que X é fenóxi, se apropriado substituído como especificado na fórmula (I), e m e R são como definidos na fórmula (I).

Compostos preferidos de fórmula (ID) são aqueles de fórmula

10 (IDd)



em que  $s_1, s_2, s_3, s_4 = 0$  ou  $1$

e  $s_1 + s_2 + s_3 + s_4 = 2$ ,

em que os símbolos e índices são como definidos na fórmula

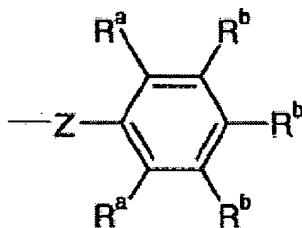
(ID).

15

Os compostos de fórmula (ID) são descritos, por exemplo, no

EP-A 0 596 291 e WO 96/22332.

Um outro grupo preferido de compostos de fórmula (I) é aquele daqueles em que pelo menos um grupo X é um radical de fórmula



em que os símbolos são como definidos a seguir:

5

Z é enxofre ou oxigênio;

R<sup>a</sup> são os mesmos ou diferentes e são cada um:

(i) C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alquila, que não compreende um átomo de carbono terciário na posição-1 e cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>c</sup>-, -N=CR<sup>c</sup>-, -C≡C-, -CR<sup>c</sup>=CR<sup>c</sup>-, -CO-, -SO- e/ou -SO<sub>2</sub>- e que pode ser mono ou polissubstituída por: C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquiltio, -C≡CR<sup>c</sup>, -CR<sup>c</sup>=CR<sup>c</sup>, hidroxila, mercapto, halogênio, ciano, nitro, -NR<sup>d</sup>COR<sup>e</sup>, -CONR<sup>d</sup>R<sup>e</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>d</sup>R<sup>e</sup>, -COOR<sup>d</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>d</sup>, C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> cicloalquila saturada ou insaturada, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>c</sup>-, -N=CR<sup>c</sup>-, -CR<sup>c</sup>=CR<sup>c</sup>-, -CO-, -SO- e/ou -SO<sub>2</sub>-, e/ou arila, em que arila e cicloalquila podem ser mono ou polissubstituídas por C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila e/ou os radicais acima mencionados como substituintes para alquila;

10

15

(ii) C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> cicloalquila, que não compreende um átomo de carbono terciário na posição-1 e cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>c</sup>-, -N=CR<sup>c</sup>-, CR<sup>c</sup>-, -CO-, -SO- e/ou -SO<sub>2</sub>- e a que podem ser fundidos outros anéis de 5 a 7 membros saturados ou insaturados, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>c</sup>-, -N=CR<sup>c</sup>-, -CR<sup>c</sup>=CR<sup>c</sup>-, -CO-, -SO- e/ou -SO<sub>2</sub>-, em que o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído por: C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquiltio,

20

25

$-\text{C}\equiv\text{CR}^c$ ,  $-\text{CR}^c=\text{CR}^c_2$ , hidroxila, mercapto, halogênio, ciano, nitro,  $-\text{NR}^d\text{R}^e$ ,  $-\text{NR}^d\text{COR}^e$ ,  $-\text{CONR}^d\text{R}^e$ ,  $-\text{SO}_2\text{NR}^d\text{R}^e$  e/ou  $-\text{COOR}^d$ ;

(iii) arila ou hetarila, a cada uma das quais pode ser unido ainda anéis de 5 a 7 membros saturados ou insaturados, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^c-$ ,  $-\text{N}=\text{CR}^c-$ ,  $-\text{CR}^c=\text{CR}^c-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{SO}-$  e/ou  $-\text{SO}_2-$ , em que o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído por:  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquila,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  alcóxi,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquiltio,  $-\text{C}\equiv\text{CR}^c$ ,  $-\text{CR}^c=\text{CR}^c_2$ , hidroxila, mercapto, halogênio, ciano, nitro,  $-\text{NR}^d\text{R}^e$ ,  $-\text{NR}^d\text{COR}^e$ ,  $-\text{CONR}^d\text{R}^e$ ,  $-\text{SO}_2\text{NR}^d\text{R}^e$ ,  $-\text{COOR}^d$ ,  $-\text{SO}_3\text{R}^d$ , arila e/ou hetarila, cada um dos quais pode ser substituído por  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  alquila,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  alcóxi, hidroxila, mercapto, halogênio, ciano, nitro,  $\text{NR}^d\text{R}^e$ ,  $-\text{NR}^d\text{COR}^e$ ,  $-\text{CONR}^d\text{R}^e$ ,  $-\text{SO}_2\text{NR}^d\text{R}^e$ ,  $-\text{COOR}^d$  e/ou  $-\text{SO}_3\text{R}^d$ ;

(iv) um radical  $-\text{U}$ -arila, que pode ser mono ou polissubstituído pelos radicais acima especificados como substituintes para os radicais arila (iii), em que U é um componente  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^c$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{SO}-$  ou  $-\text{SO}_2-$ ;

(v)  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  alcóxi,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquiltio,  $-\text{C}\equiv\text{CR}^c$ ,  $-\text{CR}^c=\text{CR}^c_2$ , hidroxila, mercapto, ciano, nitro,  $\text{NR}^d\text{R}^e$ ,  $-\text{NR}^d\text{COR}^e$ ,  $-\text{CONR}^d\text{R}^e$ ,  $-\text{COOR}^d$  ou  $\text{SO}_3\text{R}^d$ ;

$\text{R}^b$  são os mesmos ou diferentes e são cada um:

20 hidrogênio;

um dos radicais (i), (ii), (iii), (iv) e (v) especificados para R, em que os radicais alquila (i) e os radicais cicloalquila (ii) podem compreender um átomo de carbono terciário na posição-1;

25  $\text{R}^c$  são os mesmos ou diferentes e são cada um hidrogênio ou  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  alquila;

$\text{R}^d$ ,  $\text{R}^e$  são os mesmos ou diferentes e são cada um hidrogênio;

$\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  alquila cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$  e/ou  $-\text{SO}_2-$  e que pode ser mono ou polissubstituída por  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  alcóxi,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquiltio, hidroxila, mercapto,

halogênio, ciano, nitro e/ou -COOR<sup>c</sup>;

arila ou hetarila, a cada uma das quais podem ser fundidos outros anéis de 5 a 7 membros saturados ou insaturados, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub>-, em que o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído por C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alquila e/ou os radicais acima especificados como substituintes para alquila.

Os compostos de fórmula (I), que compreendem os correspondentes radicais X, são descritos no WO 2007/006717.

10 Como uma outra classe de composto preferida, são usados os compostos de fórmula (I) em que pelo menos um radical X é definido como segue:

um anel de 5 a 9 membros, preferivelmente de 5 a 7 membros, particularmente preferido de 5 a 6 membros, que é ligado via um átomo de nitrogênio e cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub>-, a que podem ser fundidos um ou dois anéis de 4 a 8 membros insaturados ou saturados, cuja cadeia de carbono pode igualmente ser interrompida por estes componentes e/ou -N=, em que o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído por:

20 hidroxila, nitro, -NHR<sup>2</sup>, carboxila, -COOR<sup>2</sup>, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> e/ou -NR<sup>2</sup>COR<sup>3</sup>;

C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alquila, cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub>- e que pode ser mono ou polissubstituída por ciano, hidroxila, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, -COOR<sup>2</sup>, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, arila que pode ser substituída por C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> alquila ou C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi e/ou um radical heterocíclico de 5 a 7 membros, que é ligado via um átomo de nitrogênio e pode compreender ainda heteroátomos e ser aromático;

C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquila, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>- e/ou que pode ser

mono ou polissubstituída por C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila;

arila ou hetarila, cada uma das quais pode ser mono ou polissubstituída por C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, ciano, nitro, halogênio, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, -NR<sup>2</sup>COR<sup>3</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> e/ou aril ou hetearilazo, cada um dos  
5 quais pode ser substituído por C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi ou ciano.

Aminas cíclicas de que estes grupos X são derivados incluem em particular piperidinas, pirrolidinas, piperazinas, morfollinas e tiomorfollinas (1,4-tiazinas), preferência sendo dada às piperidinas, pirrolidinas, piperazinas e morfollinas e preferência particular às piperidinas.

10 Estas aminas cíclicas podem ser quimicamente modificadas, isto é, sua cadeia de carbono pode ser interrompida não somente por -O-, -S-, ou -NR<sup>1</sup>- mas também por -CO-, -SO- ou -SO<sub>2</sub>-, podem ter um ou dois anéis fundidos de 4 a 7 membros, aromáticos ou saturados, cuja cadeia de carbono pode igualmente ser interrompida pelos componentes mencionados e pode ser  
15 substituído pelos radicais alquila, cicloalquila, e/ou (het)arila mencionados no início.

Exemplos de aminas adequadas incluem:

- piperidina, 2 e 3-metilpiperidina, 6-etilpiperidina, 2,6 e 3,5-dimetilpiperidina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzilpiperidina, 4-  
20 fenilpiperidina, piperidin-4-ol, ácido piperidino-4-carboxílico, metil piperidino-4-carboxilato, etil piperidino-4-carboxilato, piperidino-4-carboxamida, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilamina, decaidroquinolina e decaidroisoquinolina.

- pirrolidina, 2-metilpirrolidina, 2,5-dimetilpirrolidina, 2,5-  
25 dietilpirrolidina, tropanol, metil pirrodino-2-carboxilato, etil pirrolidino-2-carboxilato, benzil pirrolidino-2-carboxilato, pirrolidino-2-carboxamida, ácido 2,2,5,5,-tetremetilpirrolidino-3-carboxílico, metil 2,2,5,5-tetrametilpirrolidino-3-carboxilato, etil 2,2,5,5-tetrametilpirrolidino-3-carboxilato, benzil 2,2,5,5-tetrametilpirroldino-3-carboxilato, pirrolidin-3-

ilamina, (2,6-dimetilfenil) pirroldin-2-ilmetilamina, (2,6-diisopropilfenil)pirrolidin-2-ilmetilamina e dodecaidrocarbazol;

- piperazina, dicetopiperazina; 1-benzilpiperazina, 1-fenetilpiperazina, 1-cicloexil-piperazina, 1-fenilpiperazina, 1-(2,4-dimetilfenil)piperazina, 1-(2-, 3- e 4-metoxifenil)piperazina, 1-(2-, 3- e 4-etoxifenil)piperazina, 1-(2-, 3- e 4-fluorofenil)piperazina, 1-(2-, 3- e 4-clorofenil)piperazina, 1-(2-, 3- e 4-bromofenil)piperazina, 1-, 2- e 3-piridin-2-ilpiperazina e 1-benzo[1,3]dioxol-4-ilmetilpiperazina;

- morfolina, 2,6-dimetilmorfolina, 3,3,5,5-tetrametilmorfolina, morfolin-2- e -3-ilmetanol, ácido morfolin-2- e -3-ilacético, metil morfolin-2- e -3-ilacetato, etil morfolin-2- e -3-ilacetato, metil 3-morfolin-3-ilpropionato, etil 3-morfolin-3-ilpropionato, terc-butil 3-morfolin-3-ilpropionato, morfolin-2- e -3-ilacetamida, 3-morfolin-3-ilpropionamida, 3-benzil morfolina, 3-metil-2-fenil-morfolina, 2- e 3-fenilmorfolina, 2-(4-metoxifenil)morfolina, 2-(4-trifluorometilfenil) morfolina, 2-(4-clorofenil)morfolina, 2-(3,5-diclorofenil)-morfolina, ácido morfolino-2- e -3-carboxílico, metil morfolino-3-carboxilato, 3-piridin-3-ilmorfolina, 5-fenilmorfolin-2-ona, 2-morfolin-2-iletilamina e fenoxazina;

- tiomorfolina, 2- e 3-feniltiomorfolina, 2- e 3-(4-metoxifenil)tio-morfolina, 2- e 3-(4-fluorofenil)tiomorfolina, 2- e 3-(4-trifluorometilfenil)tiomorfolina, 2- e 3-(2-clorofenil)tiomorfolina, 4-(2-aminoetil)tiomorfolina, 3-piridin-3-iltiomorfolina, ácido 3-tiomorfolinocarboxílico, ácido 6,6-dimetil-5-oxo-3-tiomorfolinocarboxílico, 3-tiomorfolinona e 2-feniltiomorfolin-3-ona e também os óxidos e bióxidos de tiomorfolina.

Os compostos de fórmula (I), que compreendem os correspondentes radicais X, são descritos no WO 2006/058674.

Igualmente preferidos são os compostos quaterileno (n = 3) em que m é igual a 0 (isto é, o esqueleto quaterileno é não substituído) e os

radicais R são, cada um independentemente, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> alquila ou fenila, que é dissubstituída por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquila e em segundo lugar aqueles em que m assume um valor de 2 a 6, X é definido como fenóxi, feniltio, pirimidilóxi ou pirimidiltio, cada um dos quais pode ser substituído por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquila, os  
 5 radicais R são cada um C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> cicloalquila ou fenila, piridila ou pirimidila, cada um dos quais é mono ou polissubstituído por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcóxi, -CONHR<sup>1</sup> ou -NHCOR<sup>1</sup> e R<sup>1</sup> é C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquila ou fenila, que podem ser substituídas por C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquila ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcóxi.

Outros compostos desta classe em que n é igual a 1, m assume um valor de 2 e X corresponde idênticos arilóxi, ariltio, hetarilóxi ou hetariltio, que estão presentes na posição-17 do esqueleto perileno e são ainda substituídos, se apropriado, e que são adequados para uso inventivo, são detalhados no WO 97/22607.

Mais preferivelmente, também considerando as preferências mencionadas acima, os compostos usados desta classe de compostos de acordo com a presente invenção são aqueles compostos em que ambos os radicais R da fórmula (I) são os mesmos.

Uma outra classe de compostos preferida usada é aquela dos compostos de fórmula (I), em que os símbolos e índices são definidos como segue:

n é 0, 1, 2 ou 3,

m é um inteiro de 0 a 2, isto é, 0, 1 ou 2, quando n = 0,

m é um inteiro de 0 a 4, isto é, 0, 1, 2, 3 ou 4, quando n = 1,

m é um inteiro de 0 a 4, isto é, 0, 1, 2, 3, ou 4, quando n = 2,

25 m é um inteiro de 0 a 6, isto é, 0, 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, quando n = 3,

X é arilóxi, ariltio, hetrilóxi ou hetariltio, cada um dos quais pode ser mono ou polissubstituído por

C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alquila, cuja cadeia de carbono pode ser interrompida

por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub>- e/ou que pode ser mono ou polissubstituída por hidroxila, ciano, -COOR<sup>1</sup>, SO<sub>3</sub>R<sup>1</sup> ou C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi,

ou

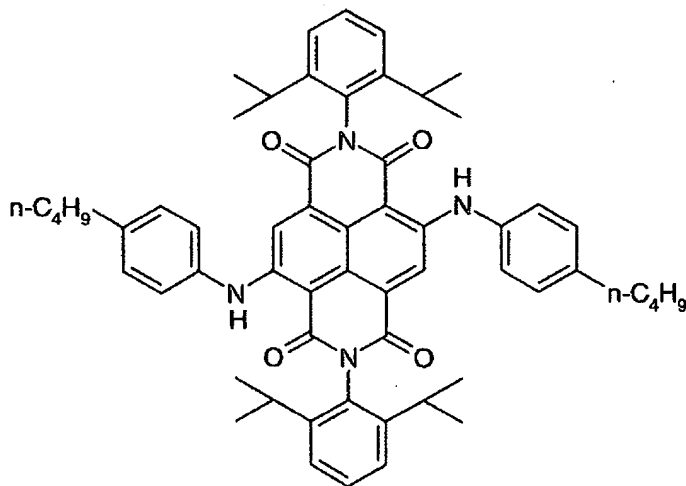
5 ciano, -COOR<sup>1</sup>, SO<sub>3</sub>R<sup>1</sup> ou C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi,

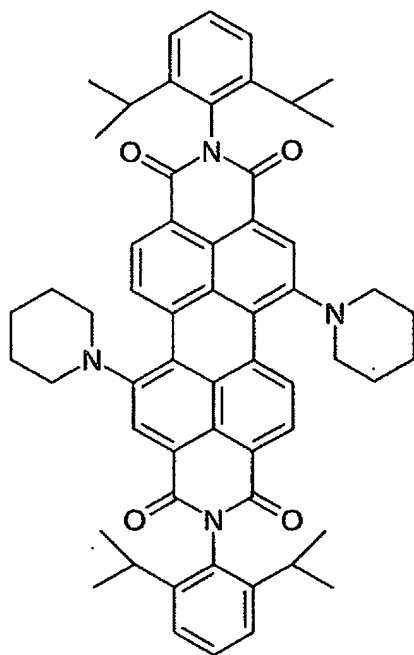
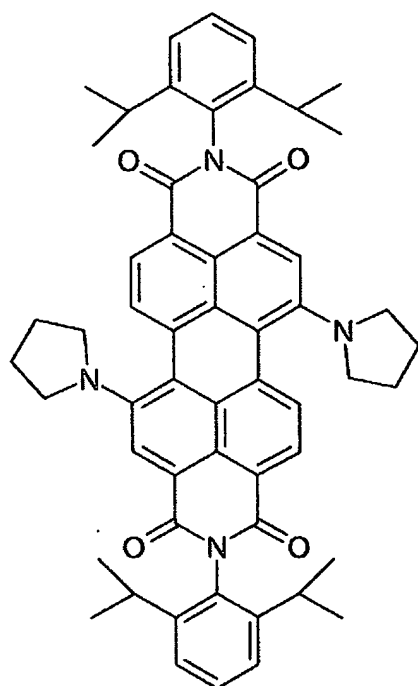
e

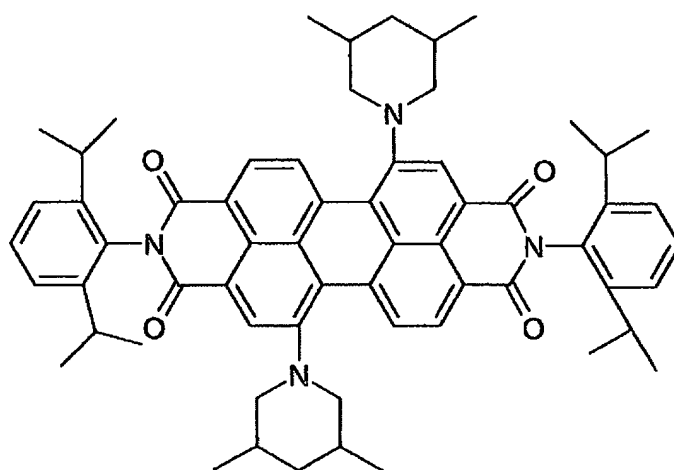
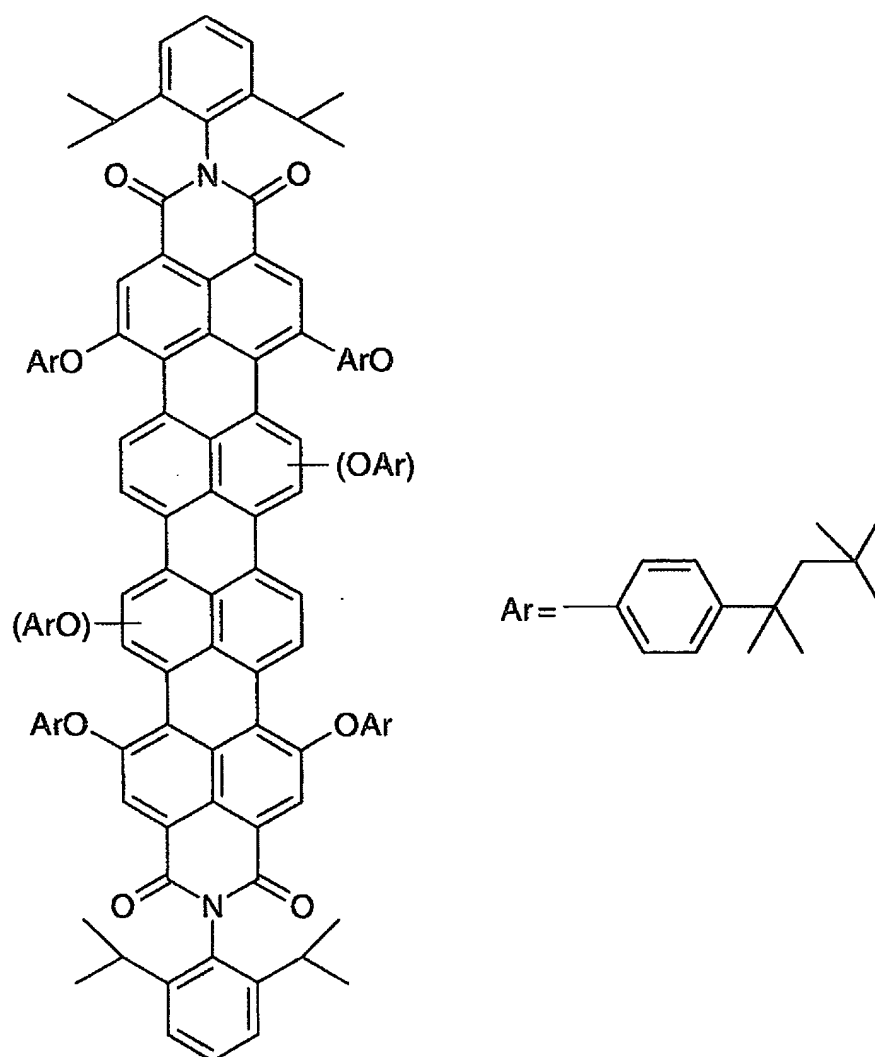
R é como definido na fórmula (I).

Alguns dos compostos de fórmula (I) são conhecidos e alguns são novos.

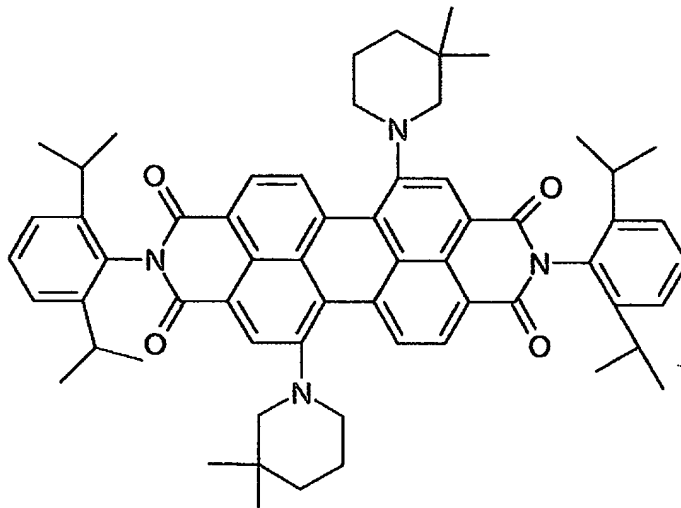
10 A invenção, portanto, também fornece compostos de fórmula (I) do grupo de:







e



Os compostos de fórmulas (I) e (II) são preparados por métodos conhecidos, familiares da pessoa hábil na arte, como descrito, por exemplo, em Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of organic chemistry], Thieme Verlag, Stuttgart e nos seguintes documentos:

5 EP-A 0 596 292, EP-A 0 648 817, EP-A 0 657 436, WO 94/02570, WO 96/22331, WO 96/22332, WO 97/22607, WO 97/22608, WO 01/16109, WO 02/068538, WO 02/076988, DE-A 101 48 172, WO 2006/058674 e WO 2007/006717.

A presente invenção fornece ainda líquidos que compreendem pelo menos um composto de fórmula (I) como um marcador.

10

Líquidos úteis que podem ser marcados com os compostos de fórmula (I) preferivelmente incluem óleos tais como óleos minerais, óleos graxos vegetais e animais e óleos etereais.

Exemplos de tais óleos são óleos naturais, tais como óleo de oliva, óleo de soja ou óleo de girassol, ou óleos de motor naturais ou sintéticos, óleos hidráulicos ou óleos de transmissão, por exemplo, óleo de veículo a motor ou óleo de máquina de costurar, ou fluidos de freio e óleos minerais que, de acordo com a presente invenção, compreendem gasolina, querosene, diesel e também óleo de aquecimento.

15

Preferência particular são óleos minerais tais como, gasolina, querosene, óleo diesel ou óleo de aquecimento, em particular, gasolina, óleo

20

diesel ou óleo de aquecimento.

Particularmente vantajosamente, os compostos acima mencionados de fórmula (I) são usados como marcadores para óleos minerais em que a rotulação é simultaneamente requerida, por exemplo, por razões de taxa. A fim de minimizar os custos da rotulação, porém também a fim de minimizar possíveis interações dos óleos minerais marcados com quaisquer outros ingredientes presentes, tais como poliisobuteneamina (PIBA), são feitos esforços para minimizar a quantidade de marcadores. Uma outra razão para minimizar a quantidade de marcadores pode ser evitar suas possíveis influências nocivas, por exemplo, na região de admissão do combustível e saída do gás de exaustão dos motores de combustão interna.

Os compostos de fórmula (I) a serem usados como marcadores são adicionados aos líquidos em tais quantidades que é assegurada detecção confiável. Tipicamente, o teor total (baseado no peso) dos marcadores no líquido marcado é de cerca de 0,1 a 5000 ppb, preferivelmente de 1 a 2000 ppb e, mais preferivelmente, de 1 a 1000 ppb.

Para marcar os líquidos, os compostos são geralmente adicionados na forma de soluções (soluções estoque). Especialmente no caso de óleos minerais, solventes adequados para prover estas soluções estoque são preferivelmente hidrocarbonetos aromáticos, tais como tolueno, xileno ou misturas aromáticas de relativamente elevada ebulição.

A fim de evitar uma viscosidade demasiado elevada de tais soluções estoque (e, em conseqüência, mais pobre medição e manuseio), uma concentração total dos marcadores de 0,5 a 50 % em peso, com base no peso total destas soluções estoque, é geralmente selecionada.

Os compostos de fórmula (I) podem, se apropriado, também ser usados em uma mistura com outros marcadores/corantes como foi descrito, por exemplo, no princípio. A quantidade total dos marcadores nos líquidos está então tipicamente dentro da faixa descrita acima.

A presente invenção também fornece um processo para marcar líquidos, preferivelmente óleos, mais preferivelmente óleos minerais, em que um composto de fórmula (I) é adicionado ao líquido.

Os compostos de fórmula (I) são detectados nos líquidos em métodos comuns. Uma vez que estes compostos geralmente têm uma elevada capacidade de absorção e/ou exibem fluorescência, um possível exemplo no caso dado é detecção espectroscópica.

Os compostos de fórmula (I) geralmente têm seu máximo de absorção na faixa de 600 a 1000 nm e/ou fluorescência na faixa de 600 a 1200 nm e podem, assim, ser detectados facilmente com instrumentos adequados.

A detecção pode ser realizada de uma maneira por si conhecida, por exemplo, medindo-se o espectro de absorção dos líquidos a serem analisados. Entretanto, é também possível excitar a fluorescência dos compostos de fórmula (I) presentes nos líquidos, vantajosamente com um laser semiconductor ou um diodo semiconductor. É particularmente favorável empregar-se um laser semiconductor ou um diodo semiconductor tendo um comprimento de onda na faixa espectral de  $\lambda_{\text{máx}} - 100$  nm a  $\lambda_{\text{máx}} + 20$  nm.  $\lambda_{\text{máx}}$  é o comprimento de onda do máximo de absorção do marcador. O comprimento de onda de emissão máxima é na faixa de 620 a 1200 nm.

A luz de fluorescência assim gerada é vantajosamente detectada com um detector semiconductor, especialmente com um fotodiodo de silício ou um fotodiodo de germânio.

A detecção é possível particularmente vantajosamente quando um filtro de interferência e/ou um filtro de borda (com uma borda de transmissão de curto-comprimento de onda na faixa de  $\lambda_{\text{máx}}$  a  $\lambda_{\text{máx}} + 80$  nm) e/ou um polarizador são dispostos a montante do detector.

Por meio dos compostos acima mencionados, é possível, em uma maneira muito simples, detectar os líquidos marcados, mesmo quando os compostos de fórmula (I) estão presentes somente em uma concentração de

cerca de 1 ppm (detecção por absorção) ou cerca de 5 ppb (detecção por fluorescência).

A invenção também provê um processo para identificar líquidos, que compreende um composto de fórmula (I) em uma quantidade que é suficiente para excitar fluorescência detectável com radiação de um comprimento de onda adequado, por

a) irradiação do líquido com radiação eletromagnética de um comprimento de onda de 600 a 1000 nm e

b) detecção da radiação de fluorescência excitada com um aparelho para detectar radiação na faixa próxima do infravermelho.

Os derivados de rilenos de fórmula (I) podem também ser usados como um componente de concentrados aditivos (também referidos a seguir, em seguida à terminologia pertinente, como “pacotes”) que, em além de um óleo veículo e uma mistura de vários aditivos de combustível, geralmente também compreendem corantes e, para marcação invisível fiscal ou específica do fabricante, adicionalmente marcadores. Estes pacotes possibilitam o suprimento de vários distribuidores de óleo mineral de um “pool” de óleo mineral não aditivado e a transmissão da aditivação específica da companhia, cor e marcação do óleo mineral com o auxílio de seus pacotes individuais não até, por exemplo, durante a transferência para apropriados vasos de armazenagem.

Os componentes presentes em tais pacotes são então em particular:

- a) pelo menos um derivado de rilenos de fórmula (I)
- b) pelo menos um óleo veículo
- c) pelo menos um aditivo selecionado do grupo consistindo de detergentes, dispersantes e aditivos de inibição de desgaste de sede de válvula,
- d) e também, se apropriado, outros aditivos e auxiliares.

Os óleos veículo usados são tipicamente líquidos viscosos, de elevada ebulição e, em particular, termicamente estáveis. Eles cobrem as superfícies metálicas quentes, por exemplo, as válvulas de admissão, com uma fina película líquida e, assim, evitam ou retardam a formação e deposição dos produtos de decomposição sobre as superfícies metálicas.

Os óleos veículo úteis como componente b) dos concentrados aditivos de combustível e lubrificante são, por exemplo, óleos de veículo mineral (óleos de base), especialmente aqueles da classe de Solvente Neutro (SN) com a viscosidade de 500 a 2000, óleos veículo sintéticos baseados em polímeros de olefina, tendo  $M_N =$  de 400 a 1800, em particular com base em polibuteno ou poliisobuteno (hidrogenado ou não-hidrogenado), em poli-alfa-olefinas ou poli(olefinas internas) e também óleos veículo sintéticos baseados em álcoois ou fenóis de cadeia longa alcoxilados. Os adutos a serem usados como óleos veículo, de óxido de etileno, óxido de propileno e/ou óxido de butileno a polibutil álcoois ou poliisobuteno álcoois são descritos, por exemplo, na EP 277 345 A1; outros polialcoxilatos de polialqueno álcool a serem usados são descritos no WO 00/50543 A1. Outros óleos veículo a serem usados também incluem polialqueno álcool poliéter aminas, como detalhado no WO 00/61708.

É naturalmente também possível utilizarem-se misturas de diferentes óleos veículo, contanto que eles sejam compatíveis entre si e com os componentes restantes dos pacotes.

Os carburadores e sistemas de admissão de motores de combustão interna, mas também sistemas de injeção para medição de combustível, estão sendo contaminados a um grau crescente pelas impurezas que são causadas, por exemplo, por partículas de pó do ar e resíduos hidrocarbonados não queimados da câmara de combustão.

Para reduzir ou evitar estas contaminações, são adicionados aditivos (“detergentes”) ao combustível para manter as válvulas e

carburadores ou sistemas de injeção limpos. Tais detergentes são geralmente usados em combinação com um ou mais óleos veículo. Os óleos veículo exercem uma “função de lavagem” adicional, auxiliam e com frequência promovem os detergentes em sua ação de limpeza e manutenção limpa e podem assim contribuir para a redução da quantidade de detergentes requerida.

Deve também ser mencionado aqui que muitas das substâncias tipicamente usadas como óleos veículo exibem ação adicional como detergentes e/ou dispersantes, que é a razão por que a proporção dos últimos pode ser reduzida em tal caso. Tais óleos veículo, tendo ação detergente/dispersante, são detalhados, por exemplo, no documento WO por último mencionado.

É também com frequência impossível delimitar claramente o modo de ação dos detergentes, dispersantes e aditivos de inibição de desgaste de sede de válvula, que é a razão por que estes compostos são listados no resumo sob componente c). Detergentes usuais que encontram uso nos pacotes são listados, por exemplo, no WO 00/50543 A1 e WO 00/61708 A1 e incluem:

- poliisobutenoaminas, que são obteníveis de acordo com EP-A 244 616 por hidroformilação de poliisobuteno altamente reativo e subsequente aminação redutiva com amônia, monoaminas ou poliaminas, tais como dimetilenoaminopropilamina, etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina ou tetraetilenopentamina.

- poli(iso)butenoaminas, que são obteníveis por oxidação de duplas ligações em poli(iso)butenos com ar ou ozônio, para fornecer compostos de carbonila ou carboxila e subsequente aminação sob condições de redução (hidrogenação),

- poliisobutenoaminas, que são obteníveis de acordo com DE-A 196 20 262 de poliisobuteno epóxidos por reação com aminas e

subseqüente desidratação e redução dos amino álcoois.

5 - poliisobutenoaminas, que opcionalmente compreendem grupos hidroxila e são obteníveis de acordo com WO-A 97/03946 por reação de poliisobutenos tendo um grau médio de polimerização P de 5 a 100 com óxidos de nitrogênio ou misturas de óxidos de nitrogênio e oxigênio e subseqüente hidrogenação destes produtos de reação,

- poliisobutenoaminas, que compreendem grupos hidroxila e são obteníveis de acordo com EP-A 476 485 por reação de poliisobuteno epóxidos com amônia, monoaminas ou as poliaminas acima mencionadas,

10 - polieteraminas, que são obteníveis por reação de C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> alcanóis, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> alcanodióis, mono ou di-C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> alquilaminas, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alquilocloexanóis ou C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alquilfenóis com de 1 a 30 mol de óxido de etileno e/ou óxido de propileno e/ou óxido de butileno por grupo hidroxila ou amino e subseqüente aminação redutiva com amônia, monoaminas ou as  
15 poliaminas acima mencionadas e também

- “bases Mannich de poliisobuteno”, que são obteníveis de acordo com EP-A 831 141 por reação de fenóis substituídos por poliisobuteno com aldeídos e monoaminas ou as poliaminas acima mencionadas.

20 Outros detergentes e/ou aditivos inibidores de desgaste de sede de válvula a serem usados são listados, por exemplo, no WO 00/47698 A1 e compreendem compostos que têm pelo menos um radical hidrocarboneto hidrofóbico, tendo um peso molecular médio numérico (M<sub>n</sub>) de 85 a 20.000 e pelo menos um componente polar e que são selecionados de:

25 (i) grupos mono ou poliamino, tendo até 6 átomos de nitrogênio, dos quais pelo menos um átomo de nitrogênio tem propriedades básicas;

(ii) grupos nitro, opcionalmente em combinação com grupos hidroxila;

(iii) grupos hidroxila em combinação com grupos mono ou

poliamino, em que pelo menos um átomo de nitrogênio tem propriedades básicas;

(iv) grupos carboxila e seus sais de metal alcalino ou metal alcalino terroso;

5 (v) grupos ácido sulfônico ou seus sais de metal alcalino ou metal alcalino terroso;

(vi) componentes de polióxido-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenos, que são terminados por grupos hidroxila, grupos mono ou poliamino, em que pelo menos um átomo de nitrogênio tem propriedades básicas ou por grupos carbamato;

10

(vii) grupos éster carboxílico;

(viii) componentes derivados de anidrido succínico e tendo grupos hidroxila e/ou amino e/ou amido e/ou imido; e

15 (ix) componentes obtidos por reação Mannich de grupos hidroxila fenólicos com aldeídos e mono ou poliaminas.

Aditivos compreendendo grupos mono ou poliamino (i) são preferivelmente polialquénomono ou polialquenopoliaminas baseadas em polipropeno ou em altamente reativo (isto é, tendo predominantemente duplas ligações terminais, usualmente nas posições-β e γ) ou convencionais (isto é, tendo predominantemente duplas ligações internas) polibuteno ou poliisobuteno tendo  $M_N = 300$  a 5000. Tais aditivos baseados em poliisobuteno altamente reativo, que podem ser preparados de poliisobuteno (que pode compreender até 20 % em peso de unidades n-buteno) por hidroformilação e aminação redutiva com amônia, monoaminas ou poliaminas, tais como dimetilaminopropilamina, etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina ou tetraetilenopentamina, são descritos em particular em EP 244 616 A2. Quando polibuteno ou poliisobuteno, tendo predominantemente duplas ligações internas (usualmente nas posições-β e γ) são usadas como materiais de partida na preparação dos aditivos, uma

20

25

possível rota preparativa é por cloração e subsequente aminação ou por oxidação da dupla ligação com ar ou ozônio, para fornecer o composto carbonila ou carboxila e subsequente aminação sob condições redutivas (hidrogenação). As aminas usadas aqui para a aminação podem ser as mesmas  
5 usadas acima para a aminação redutiva do poliisobuteno altamente reativo hidroformilado. Aditivos correspondentes, baseados em polipropeno são descritos em particular no WO 94/24231 A1.

Outros aditivos preferidos compreendendo grupos monoamino (i) são os produtos de hidrogenação dos produtos de reação de poliisobutenos tendo um grau médio de polimerização P de 5 a 100 com óxidos de nitrogênio  
10 ou misturas de óxidos de nitrogênio e oxigênio, como descrito em particular no WO 97/03946 A1.

Outros aditivos preferidos compreendendo grupos monoamino (i) são os compostos obteníveis de epóxidos de poliisobuteno, por reação com aminas e subsequente desidratação e redução dos amino álcoois, como  
15 descrito, em particular, em DE 196 20 262 A1.

Aditivos compreendendo grupos nitro (ii), se apropriado em combinação com grupos hidroxila, são preferivelmente produtos de reação de poliisobutenos tendo um grau médio de polimerização P de 5 a 100 ou de 10 a  
20 100 com óxidos de nitrogênio ou misturas de óxidos de nitrogênio e oxigênio, como descrito, em particular, no WO 96/03367 A1 e WO 96/03479 A1. Estes produtos de reação são geralmente misturas de nitropoli-isobutanos (p. ex.,  $\alpha,\beta$ -dinitropoliisobutano) e hidroxinitropoliisobutanos misturados (p. ex.,  $\alpha$ -nitro- $\beta$ -hidroxipoliisobutano).

Aditivos compreendendo grupos hidroxila em combinação com grupos mono ou poliamino (iii) são, em particular, produtos de reação de poliisobuteno epóxidos, obteníveis de poliisobuteno tendo preferivelmente predominantemente duplas ligações terminais e  $M_N =$  de 300 a 5000, com amônia ou mono ou poliaminas, como descrito em particular na EP 476 485  
25

A1.

Aditivos compreendendo grupos carboxila ou seus sais de metal alcalino ou metal alcalino terroso (iv) são preferivelmente copolímeros de C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-olefinas com anidrido maléico, que têm uma massa molar total de 500 a 20.000 e de cujos grupos carboxila alguns ou todos foram convertidos nos sais de metal alcalino ou metal alcalino terroso e qualquer resto dos grupos carboxila foi reagido com álcoois ou aminas. Tais aditivos são descritos em particular pela EP 307 815 A1. Tais aditivos servem principalmente para evitar desgaste de sede de válvula e podem, como descrito no WO 87/01126 A1, vantajosamente ser usados em combinação com detergentes costumeiros, tais como poli(iso)butenoaminas ou polieteramias.

Aditivos compreendendo grupos ácido sulfônico ou seus sais de metal alcalino ou metal alcalino terroso (v) são preferivelmente sais de metal alcalino ou metal alcalino terroso de um alquil sulfossuccinato, como descrito em particular na EP 639 632 A1. Tais aditivos servem principalmente para evitar desgaste de sede de válvula e podem ser usados vantajosamente em combinação com detergentes costumeiros, tais como poli(iso)butenoaminas ou polieteramias.

Aditivos compreendendo componentes de poli(óxi)-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenos (vi) são preferivelmente poliéteres ou polieteramias que são obteníveis por reação de C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub> alcanóis, C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> alcanodióis, mono ou di-C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-alquilaminas, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alquilcicloexanóis ou C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alquilfenóis com de 1 a 30 mol de óxido de etileno e/ou óxido de propileno e/ou óxido de butileno por grupo hidroxila ou grupo amino e, no caso das polieteramias, por subsequente aminação redutiva com amônia, monoaminas ou poliaminas. Tais produtos são descritos em particular nas EP 310 875 A1, EP 356 725 A1, EP 700 985 A1 e US 4.877.416. No caso de poliéteres, tais produtos também têm propriedades de óleo veículo. Exemplos típicos destes são tridecanol

butoxilatos, isotridecanol butoxilatos, isononilfenol butoxilatos e poliisobutenol butoxilatos e propoxilatos e também os correspondentes produtos de reação com amônia.

Os aditivos compreendendo grupos éster carboxílico (vii) são preferivelmente ésteres de ácidos mono, di ou tricarboxílicos com alcanóis ou polióis de cadeia longa, em particular aqueles tendo uma viscosidade mínima de 2 mm<sup>2</sup>/s a 100 °C, como descrito em particular na DE 38 38 918 A1. Os ácidos mono, di ou tricarboxílicos usados podem ser ácidos alifáticos ou aromáticos e éster álcoois ou éster polióis particularmente adequados são representativos de cadeia longa tendo, por exemplo, de 6 a 24 átomos de carbono. Representativos típicos dos ésteres são adipatos, ftalatos, isoftalatos, tereftalatos e trimelitatos de isooctanol, de isononanol, de idodecanol e de isotridecanol. Tais produtos também satisfazem as propriedades de óleo veículo.

Aditivos que compreendem componentes derivados de anidrido succínico e têm grupos hidroxila e/ou amino e/ou amido e/ou imido (viii) são preferivelmente correspondentes derivados de anidrido poliisobutenilsuccínico, que são obteníveis reagindo-se poliisobuteno convencional ou altamente reativo, tendo  $M_N =$  de 300 a 5000 com anidrido maléico por uma rota térmica ou via o poliisobuteno clorado. Interesse particular liga-se aos derivados com poliaminas alifáticas, tais como etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina ou tetraetilenopentamina. Tais aditivos de combustível gasolina são descritos em particular na US 4.849.572.

Aditivos compreendendo componentes obtidos por reação de Mannich de grupos hidroxila fenólicos com aldeídos e mono ou poliaminas (ix) são preferivelmente produtos de reação de fenóis substituídos por poliisobuteno com formaldeídos e mono ou poliaminas tais como etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina

ou dimetilaminopropilamina. Os fenóis substituídos por poliisobutenila podem originar-se de poliisobuteno convencional ou altamente reativo, tendo  $M_N =$  de 300 a 5000. Tais bases Mannich-poliisobuteno” são descritas em particular na EP 831 141 A1.

5                    Para uma definição mais precisa dos aditivos detalhados individualmente, é feita referência explicitamente aqui às descrições dos documentos da arte anterior acima mencionados.

                    Os dispersantes como componente c) são, por exemplo, imidas, amidas, ésteres e amônio e sais de metal alcalino de anidridos  
10 poliisobutenossuccínicos. Estes compostos encontram uso especialmente em óleos lubrificantes, porém às vezes também como detergentes em composições de combustíveis.

                    Outros aditivos e auxiliares que podem, se apropriado, estar presentes como componente d) dos pacotes são

15                    - solventes orgânicos, por exemplo, álcoois tais como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol, pentanol, isopentanol, neopentanol ou hexanol, por exemplo, glicóis tais como 1,2-etileno glicol, 1,2- ou 1,3-propileno glicol, 1,2-, 2,3- ou 1,4-butileno glicol ou trietileno glicol ou di ou tripropileno glicol, por exemplo, éteres tais como  
20 metil terc-butil éter, 1,2-etileno glicol monometil éter ou 1,2-etileno glicol dimetil éter, 1,2-etileno glicol monoetil éter ou 1,2-etileno glicol dietil éter, 3-metoxipropanol, 3-isopropoxipropanol, tetraidrofurano ou dioxano, por exemplo, cetonas tais como acetona, metil etil cetona ou álcool diacetônico, por exemplo, ésteres tais como metil acetato, etil acetato, propil acetato ou  
25 butil acetato, por exemplo, lactamas tais como N-metilpirrolidinona (NMP), por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos e também suas misturas, tais como pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, éter de petróleo, tolueno, xileno, etilbenzeno, tetralina, decalina, dimetilnaftaleno ou álcool branco e, por exemplo, óleo mineral tal como gasolina, querosene, óleo

diesel ou óleo de aquecimento.

- inibidores de corrosão, por exemplo, sais baseados em amônio, tendo uma tendência para formar películas, de ácidos carboxílicos orgânicos ou de aromáticos heterocíclicos no caso de proteção de corrosão de metal ferroso,

- antioxidantes ou estabilizantes, por exemplo, baseados em aminas tais como p-fenilenodiamina, dicicloexilamina ou seus derivados ou em fenóis tais como 2,4-di-terc-butilfenol ou ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropiónico,

10 - desemulsificantes,

- antiestáticos

- metalocenos tais como ferroceno ou metilciclopentadienilmanganês tricarbonila,

15 - melhoradores da lubricidade (aditivos de lubricidade) tais como certos ácidos graxos, ésteres alquenilsuccínicos, aminas bis(hidroxiálquil) graxas, hidroxiacetamidas ou óleo de rícino,

- aminas para redução do pH do combustível,

- outros marcadores que não derivados de rileno de fórmula (I) e suas formas de realização preferidas e

20 - corantes.

A concentração do componente a), isto é, do pelo menos um derivado de rileno de fórmula (I) ou suas formas de realização preferidas, nos pacotes é tipicamente selecionada em tal magnitude que, após a adição do pacote ao óleo mineral, a concentração desejada do(s) marcador(es) está presente nele. Concentrações típicas dos marcadores no óleo mineral são, por exemplo, na faixa de 0,01 até alguns 10s de ppm em peso.

O componente b), isto é, o pelo menos um óleo veículo, está presente nos pacotes tipicamente em uma concentração de 1 a 50 % em peso, em particular de 5 a 30 % em peso, e o componente c), isto é, o pelo menos

um detergente e/ou o pelo menos um dispersante, tipicamente em uma concentração de 25 a 90 % em peso, em particular de 30 a 80 % em peso, com base em cada caso na quantidade total dos componentes a) a c) e, se apropriado, d), a soma das concentrações individuais dos componentes a) a c) e, se apropriado, d) adicionando até 100 % em peso.

Quando, como componente d), inibidores de corrosão, antioxidantes ou estabilizantes, desemulsificantes, antiestáticos, metallocenos, melhoradores da lubricidade e aminas para reduzir o pH do combustível estão presentes nos pacotes, a soma de suas concentrações tipicamente não excede 10 % em peso, com base na quantidade total do pacote (isto é, a quantidade total dos componentes a) a c) e d)), a concentração dos inibidores de corrosão e desemulsificantes sendo tipicamente na faixa de, em cada caso, cerca de 0,01 a 0,5 % em peso da quantidade total do pacote.

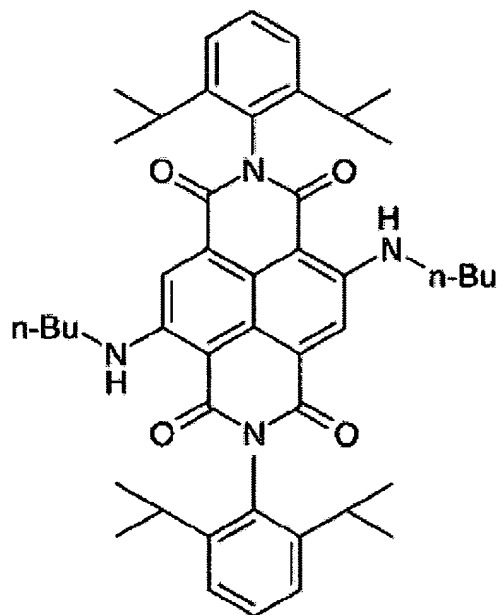
Quando, como componente d), solventes orgânicos adicionais (isto é, não ainda introduzidos com os componentes restantes) estão presentes nos pacotes, a soma de suas concentrações tipicamente não excede 20 % em peso, com base na quantidade total do pacote. Estes solventes geralmente originam-se de soluções dos marcadores e/ou corantes, que são adicionados aos pacotes, em vez dos marcadores puros e/ou corantes com vistas a mais precisa mensurabilidade.

Quando, como componente d), mais marcadores que não derivados de rileno de fórmula (I) ou suas formas de realização preferidas estão presentes nos pacotes, sua concentração é, por sua vez, baseada no teor que eles devem ter após a adição dos pacotes em óleo mineral. O que foi dito para componente a) aplica-se mutatis mutandis.

Quando, como componente d), corantes estão presentes nos pacotes da invenção, sua concentração é tipicamente, por exemplo, entre 0,1 a 5% em peso, baseado na quantidade total do pacote.

A invenção será ilustrada em detalhes pelos exemplos.

**Exemplo 1:** N,N'-bis(2,6-disopropilfenil)-2,6-di-n-butilaminonaftaleno-1,4,5,8-tetracarboximida



A preparação do composto foi descrita por F. Würthner e al., Chem. Eur. J. 2002, 8, 4742 a 4750.

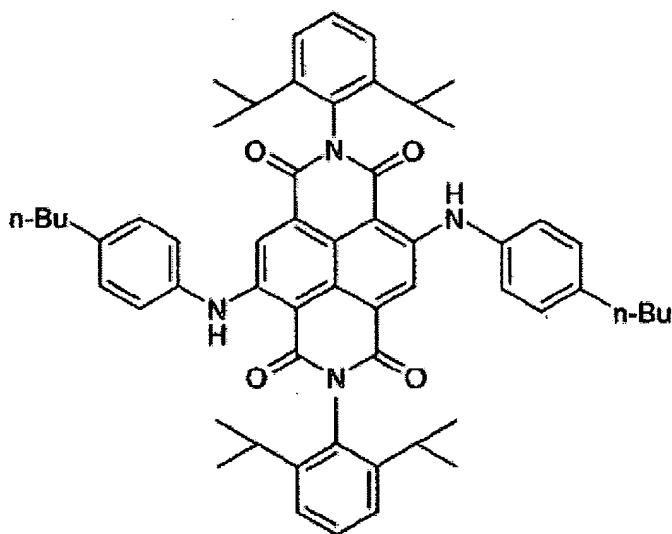
5 UV/Vis (tolueno):

Absorção:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 346 (3,98), 362 (4,05), 616 nm (4,35)

Emissão:  $\lambda_{\max}$  = 638 nm

**Exemplo 2:** N,N'-Bis(2,6-diisopropilfenil)-2,6-di(4-n-butilanilino)

10 naftaleno-1,4,5,8-tetracarboximida



Uma solução de 4,5 g (30,2 mmol) de 4-n-butilanilina em 10

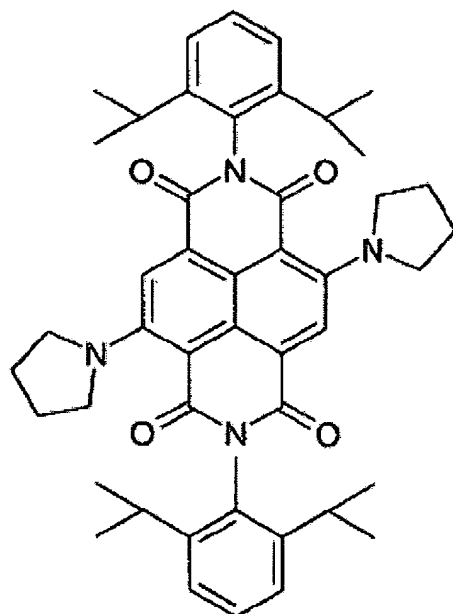
ml de xileno a 80 °C foi adicionada em gotas com agitação a uma solução de 7,50 g (11,4 mmol) de N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,6-dicloronaftaleno-1,4,5,8-tetracarboximida (F. Würthner e al., Chem. Eur. J. 2002, 8, 4742 a 4750) em 30 ml de xileno. Após agitar a 80 °C por 2 horas, a solução foi aquecida a 125 °C e agitada nesta temperatura por 15 min. Após esfriar à temperatura ambiente, o solvente foi evaporado em um evaporador rotativo. O resíduo foi misturado com 25,0 g (168 mmol) de 4-n-butilanilina e aquecido a 135 °C por 4 horas. A 4-n-butilanilina em excesso foi então destilada sob pressão reduzida (2 mbar). O resíduo foi agitado completamente com 100 ml de ácido acético glacial. O precipitado foi filtrado com sucção, lavado com água e secado a 50 °C em uma cabine de secagem a vacuo. O produto bruto (8,7 g) foi dissolvido em 140 ml de uma mistura de tolueno/cicloexano (4:1) e cromatografado em gel de sílica (70 - 200 µm). De uma fração que era homogênea de acordo com cromatograma de camada delgada, após remoção do solvente, 2,52 g (25% teóricos) de pó azul escuro com um ponto de fusão de > 350 °C foram obtidos.

UV/Vis (tolueno):

Absorção:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 316 (4,61), 370 (4,12), 616 nm (4,32)

Emissão:  $\lambda_{\max}$  = 700 nm

**Exemplo 3:** N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-2-dipirrolidinonaftaleno-1,4,5,8-tetracarboximida



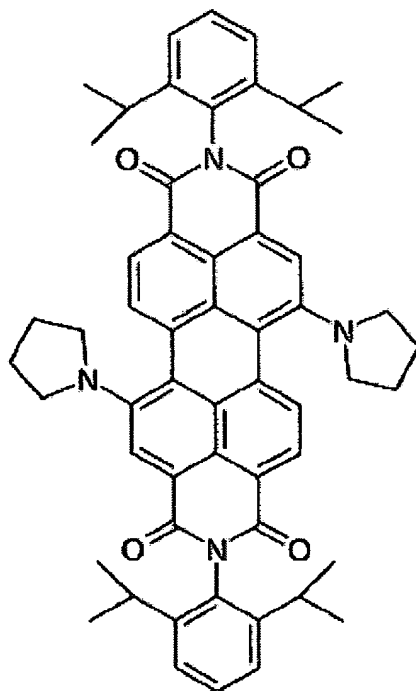
Uma solução de 3,93 g (6,0 mmol) de N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,6-dicloronaftaleno-1,4,5,8-tetracarboximida (F. Würthner e al., Chem. Eur. J. 2002, 8, 4742 - 4750), 0,90 g (12,8 mmol) de pirrolidina e 1,2 g (12,0 mmol) de trietilamina em 75 ml de tolueno foi aquecida à ebulição sob refluxo a 100 °C por 4 horas. Após a adição de mais 0,90 g (12,7 mmol) de pirrolidina, a solução foi aquecida à ebulição sob refluxo a 100 °C por 16,5 horas. A solução de reação foi esfriada à temperatura ambiente e filtrada. O resíduo foi lavado com tolueno e liberada de resíduos de solvente em uma cabine de secagem a vácuo. O produto bruto (4,78 g) foi cromatografado em cloreto de metileno/cicloexano (9:1) sobre gel de sílica (70 - 200 µm). De uma fração que era homogênea de acordo com o cromatograma de camada delgada, após remoção do solvente, 1,81 g (42% teóricos) de pó azul escuro, tendo um ponto de fusão de > 350 °C, foram obtidos.

UV/Vis (tolueno):

15 Absorção:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 300 (4,49), 348 (3,90), 364 (3,98), 554 (3,94), 596 nm (4,26)

Emissão:  $\lambda_{\max}$  = 610 nm

**Exemplo 4:** N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,7-dipirrolidinoperileno-3,4,9,10-tetracarboximida



22,4 g (26,2 mmol) de N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,7-dibromoperileno-3,4,9,10-tetracarboximida (preparação como descrito no WO 97/22607), 5,54 g (77,9 mmol) de pirrolidina e 13,82 g (100 mmol) de carbonato de potássio foram agitados a 60 °C em 100 ml de N-metilpirrolidona (NMP) sob nitrogênio por 11,5 horas. Após esfriar à temperatura ambiente, 400 ml de água foram adicionados. O precipitado foi filtrado com sucção, lavado com água e secado a 75 °C em uma cabine de secagem a vácuo. O produto bruto (20,24 g) foi aquecido em 100 ml de pirrolidina sob refluxo (88 °C) à ebulição por 7 horas. Após esfriar à temperatura ambiente, a mistura de reação foi misturada com uma solução de 80 ml de água e 20 ml de metanol. O precipitado foi filtrado com sucção, lavado com 200 ml de metanol 20% aquoso, em seguida com 300 ml de água e secado a 75 °C em uma cabine de secagem de vácuo. O produto bruto assim obtido (17,29 g) foi recristalizado de 173 ml de tetraidronaftaleno. 3,91 g de pó verde foram obtidos, que foram dissolvidos em cicloexano/acetato de etila (3:1) e então purificados em gel de sílica (60 - 200 nm). De uma fração que era homogênea de acordo com o cromatograma de camada delgada, após remoção do solvente, 2,03 g (9% teóricos) do pó verde, com um ponto de

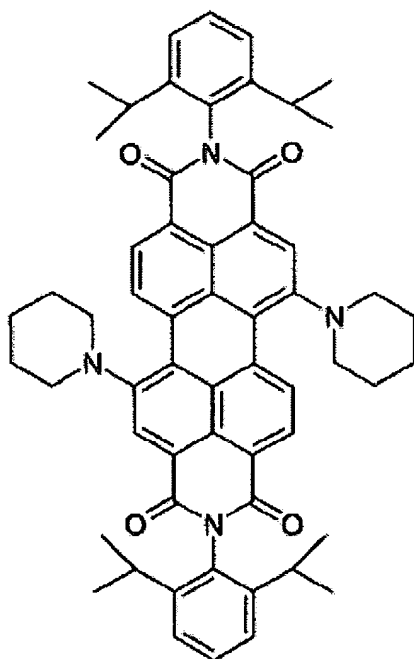
fusão de > 350 °C, foram obtidos.

UV/Vis (tolueno):

Absorção:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 280 (4,41), 310 (4,44), 430 (4,24), 640 (4,36), 694 nm (4,65)

5 Emissão:  $\lambda_{\max}$  = 711 nm

**Exemplo 5:** N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,7-dipiperidinoperileno-3,4,9,10-tetracarboximida



2,82 g (3,25 mmol) de N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,7-dibromoperileno-3,4,9,10-tetracarboximida (preparação como descrito no WO 97/22607) foram agitados em 20 ml de pirrolidina em temperatura ambiente por 6 horas. Subseqüentemente, a solução de reação foi aquecida a 60 °C e agitada nesta temperatura por 66 horas. Após esfriar à temperatura ambiente, a solução de reação foi precipitada com água. O precipitado foi filtrado com sucção, lavado com água e secado em uma cabine de secagem a vácuo. O produto bruto (2,81 g) foi dissolvido em 50 ml de n-heptano/clorofórmio/acetona (55:40:5) e purificado em gel de sílica (70 - 200  $\mu\text{m}$ ). De uma fração que era homogênea de acordo com o cromatograma de camada delgada, após remoção do solvente, 1,16 g (41% teóricos) de pó verde com um ponto de fusão de > 350 °C foram obtidos.

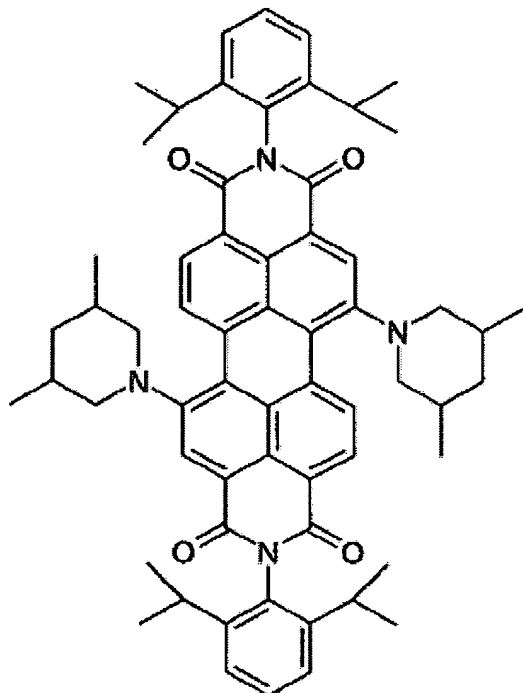
UV/Vis (tolueno):

Absorção:  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 280 (4,44), 410 (4,08), 432 (4,21), 676 nm (4,38)

Emissão:  $\lambda_{\max}$  = 744 nm

5

**Exemplo 6:** N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,7-bis(3,5-dimetilpiperidino)-perileno-3,4,9,10-tetracarboximida



A preparação foi realizada analogamente àquela do Exemplo

5.

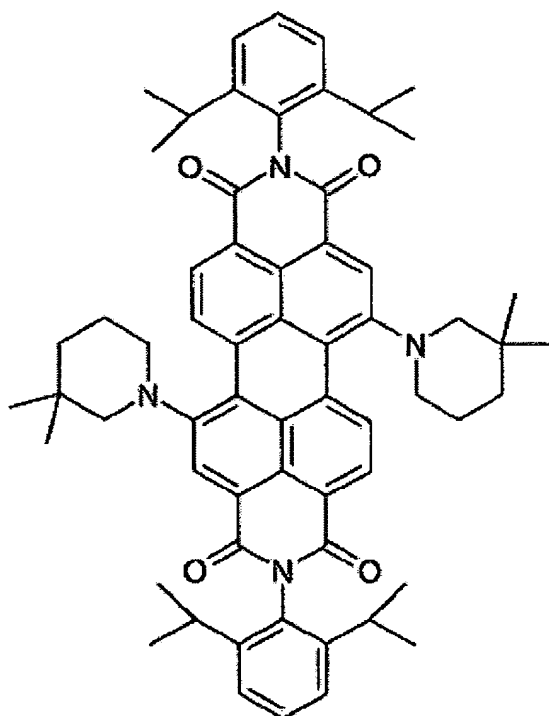
UV/Vis (tolueno):

10

Absorção:  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 440 (4,14), 632 nm (4,27)

Emissão:  $\lambda_{\max}$  = 738 nm

**Exemplo 7:** N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,7-bis(3,3-dimetilpiperidino)-perileno-3,4,9,10-tetracarboximida



A preparação foi realizada analogamente àquela do Exemplo

5.

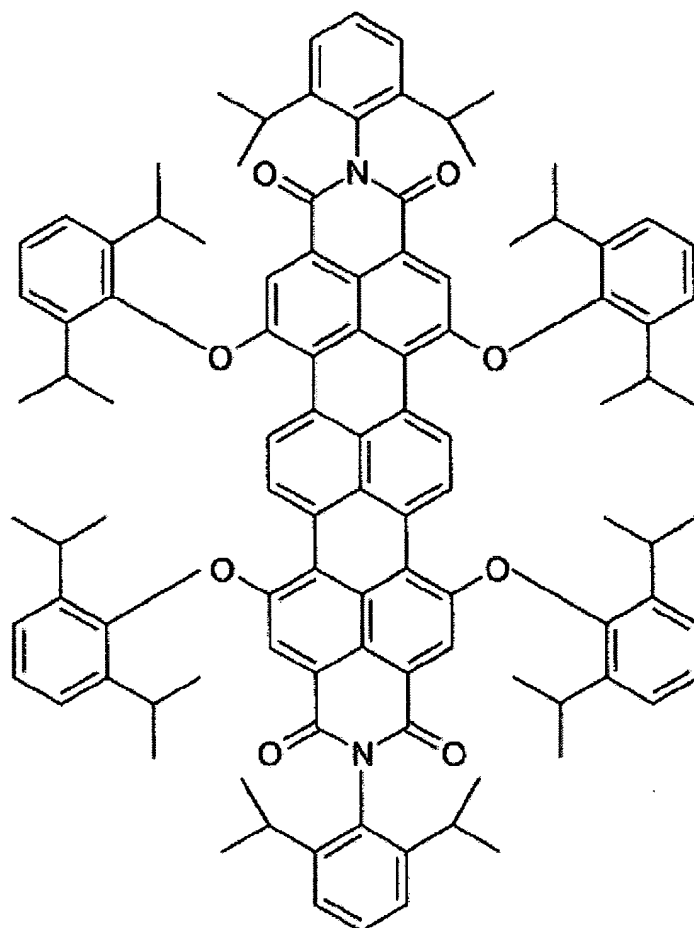
UV/Vis (tolueno):

Absorção:  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 442 (4,13), 630 nm (4,26)

5

Emissão:  $\lambda_{\max}$  = 740 nm

**Exemplo 8:** N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,9,14-tetrakis(2,6-diisopropilfenóxi)terrileno-3,4,11,12-tetracarboximida



3,45 g (2,24 mmol) de N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,9,14-tetrabromoterrileno-3,4,11,12-tetracarboximida foram inicialmente carregados em 197 ml de N-metilpirroldiona (NMP) e 2,80 g (15,7 mmol) de 2,6-diisopropilfenol e 2,48 g (18,0 mmol) de carbonato de potássio foram adicionados. A mistura de reação foi agitada a 80 °C por 2 horas e a 85 °C por mais 5 horas. 50 ml de água foram adicionados em gotas à solução de reação, que foi agitada durante a noite e então filtrada. O resíduo foi lavado sucessivamente com 400 ml de 10% de ácido sulfúrico, água e etanol e secado em uma cabine de secagem a vácuo. 4,25 g de sólido verde foram obtidos, que foram submetidos a cromatografia de coluna em gel de sílica com tolueno como o eluente para mais purificação.

UV/Vis (cloreto de metileno):

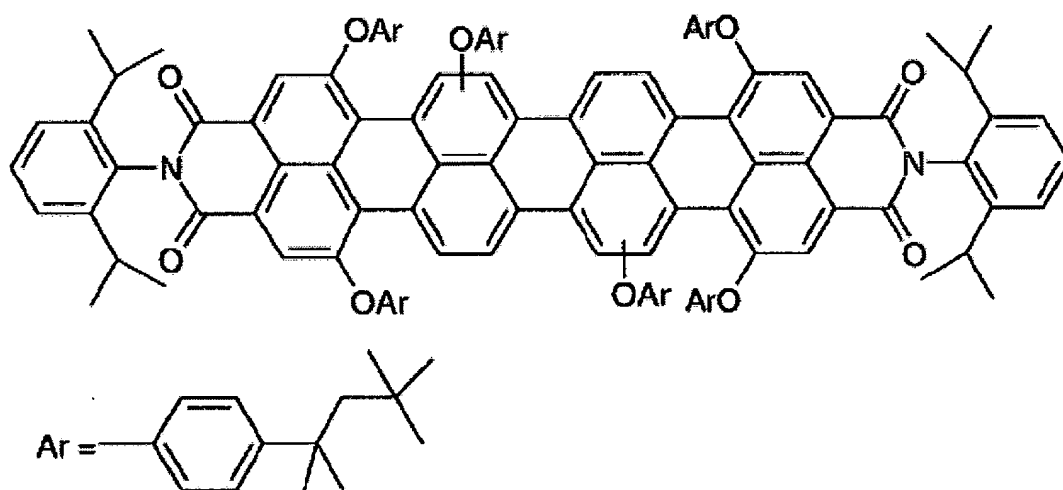
Absorção:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 694 nm (5,14)

Emissão:  $\lambda_{\max}$  = 720 nm

15

**Exemplo 9:** N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,7(8), 11, 16, 17

(18)-hexil(4-terc-octilfenóxi)quaterrileno-3,4,13,14-tetracarboximida



A preparação foi realizada analogamente àquela do Exemplo

8.

UV/Vis (tolueno):

5 Absorção:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 435 (4,15), 705, (4,84), 777 nm (5,12)

Emissão:  $\lambda_{\max}$  = 814 nm

**Teste de Estabilidade na armazenagem de óleos minerais a 40 °C:**

10 Aproximadamente 50 mg do composto particular foram dissolvidos em 50 ml de Shellsol AB. Subseqüentemente, as soluções foram filtradas através de um papel de filtro estriado e 6,5 ml ou 5 ml do filtrado foram introduzidos dentro de ampolas de 10 ml, compostas até 10 ml com um óleo veículo comercial ou detergente baseado em poliisobutenoamina (PIBA) (solução com teor de PIBA de 50 % em peso) (correspondendo a um teor do

15 composto particular de 0,01 a 0,08 %) e as soluções foram armazenadas nas ampolas seladas impermeáveis a ar a 40 °C em um banho de água. Após os tempos de armazenagem listados na tabela abaixo, as amostras foram retiradas e analisadas em cubetas tendo um diâmetro de 1 mm. A fim de obter-se melhor compatibilidade dos testes de armazenagem, a tabela lista

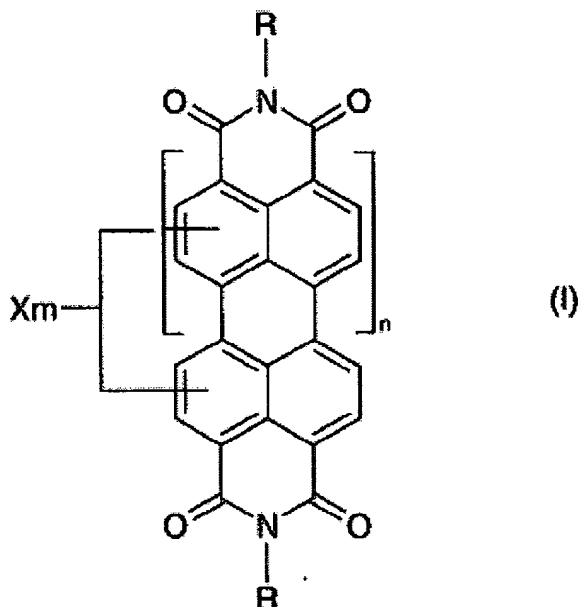
20 absorvências em função do tempo de armazenagem particular normalizado para a referência, isto é, a absorvência de partida da amostra não armazenada.

Os testes demonstram notável estabilidade na armazenagem dos compostos usados de acordo com a presente invenção.

Exemplo	Aditivo	Tempo armazenagem [h]	Absorbância normalizada	Absorbância máxima [nm]
1	Detergente	0	1,00	612
		817	1,01	
1	Óleo veículo	0	1,00	614
		817	0,81	
2	Detergente	0	1,00	613
		861	0,98	
2	Óleo veículo	0	1,00	614
		861	0,76	
4	Detergente	0	1,00	694
		672	0,96	
4	Óleo veículo	0	1,00	700
		672	0,93	
6	Detergente	0	1,00	625
		833	1,02	
6	Óleo veículo	0	1,00	630
		833	0,89	
7	Detergente	0	1,00	623
		477	1,03	
		833	1,03	
7	Óleo veículo	0	1,00	631
		477	0,95	
		833	0,94	
8	Detergente	0	1,00	690
		672	1,00	
8	Óleo veículo	0	1,00	692
		672	0,96	
9	Detergente	0	1,00	778
		332	1,00	
9	Óleo veículo	818	0,99	780
		0	1,00	
		332	0,93	
		818	0,84	

## REIVINDICAÇÕES

1. Uso de derivados de rileno de fórmula geral (I), caracterizado pelo fato de ser como marcadores para líquidos,



em que os símbolos e índices serem definidos como segue

5

$n$  é um inteiro de 0 a 3;

$m$  é um inteiro de 0 a 2, quando  $n = 0$

$m$  é um inteiro de 0 a 4, quando  $n = 1$ ,

$m$  é um inteiro de 0 a 4, quando  $n = 2$

$m$  é um inteiro de 0 a 6, quando  $n = 3$ ;

10

$X$  é o mesmo ou diferente de halogênio ou

$C_1$ - $C_{20}$  alquila,  $C_3$ - $C_{20}$ -alquen-2-ila ou  $C_3$ - $C_{20}$ -alquin-2-ila, cuja

cadeia alquila pode, em cada caso, ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub> e que pode ser mono ou

polissubstituída por ciano,  $C_1$ - $C_6$  alcóxi, -COOR<sup>2</sup>, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, arila que pode

15

ser substituída por  $C_1$ - $C_{18}$  alquila ou  $C_1$ - $C_6$  alcóxi e/ou um radical heterocíclico de 5 a 7 membros, que é ligado via um átomo de nitrogênio e pode compreender outros heteroátomos e ser aromático;

ou

arilóxi, ariltio, hetarilóxi ou hetariltio, a cada um dos quais

20

podem ser fundidos mais anéis de 5 a 7 membros, saturados ou insaturados,

cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -N=CR<sup>1</sup>-, -CO-, -SO- e/ou -SO<sub>2</sub>, onde o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído pelos radicais alquila (1), radicais cicloalquila (2), radicais arila ou hetarila (3) mencionados para R e/ou os radicais (i) e/ou (iv) mencionados ali;

ou

um anel de 5 a 9 membros, que é ligado via um átomo de nitrogênio e cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub>-, a que ser fundido um ou dois anéis de 4 a 8 membros insaturados ou saturados, cuja cadeia de carbono pode igualmente ser interrompida por estes componentes e/ou -N=, em que o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído por: hidróxi, nitro, -NHR<sup>2</sup>, carboxila, -COOR<sup>2</sup>, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> ou -NR<sup>2</sup>COR<sup>3</sup>;

C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alquila, cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub>- e que pode ser mono ou polissubstituído por ciano, hidróxi, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, -COOR<sup>2</sup>, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, arila que pode ser substituída por C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila ou C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi e/ou um radical heterocíclico de 5 a 7 membros, que é ligado via um átomo de nitrogênio e pode compreender mais heteroátomos e ser aromático;

C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> cicloalquila, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, e/ou -NR<sup>1</sup>-, e/ou que pode ser mono ou polissubstituído por C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila;

arila ou hetarila, cada um dos quais pode ser mono ou polissubstituído por C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, ciano, nitro, halogênio, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, -NR<sup>2</sup>COR<sup>3</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> e/ou arila ou hetarilazo, cada um dos quais pode ser substituído por C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi ou ciano,

ou

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alquiltio ou NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>;

R<sup>1</sup> é o mesmo ou diferente de hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila,

$R^2, R^3, R^4$  são os mesmos ou diferentes de hidrogênio,

$C_1-C_{18}$  alquila cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -CO-, -SO- e/ou -SO<sub>2</sub>- e que pode ser mono ou polissubstituída por  $C_1-C_{12}$  alcóxi,  $C_1-C_6$  alquiltio, hidróxi, mercapto, halogênio, ciano, nitro e/ou -COOR<sup>1</sup>;

arila ou hetarila, em cada uma das quais podem ser fundidos ainda anéis de 5 a 7 membros saturados ou insaturados, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub>-, em que o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído por  $C_1-C_{12}$  alquila e/ou os radicais supracitados mencionados como substituintes para alquila;

e

R é o mesmo ou diferente e é hidrogênio,

(1)  $C_1-C_{30}$  alquila, cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, N=CR<sup>1</sup>-, C≡C-, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>-, -CO-, -SO- e/ou -SO<sub>2</sub>- e que pode ser mono ou poli-substituído por:

(i)  $C_1-C_{12}$  alcóxi,  $C_1-C_6$  alquiltio, -C≡CR<sup>1</sup>-, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, hidróxi, mercapto, halogênio, ciano, nitro, -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-, -NR<sup>2</sup>-COR<sup>3</sup>-, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-, -SO<sub>2</sub>NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-, -COOR<sup>2</sup> e/ou -SO<sub>3</sub>R<sup>2</sup>;

(ii) arila ou hetarila, a que podem ser fundidos outros anéis de 5 a 7 membros, saturados ou insaturados, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -N=CR<sup>1</sup>-, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>-, -CO-, -SO- e/ou -SO<sub>2</sub>-, onde o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído por:  $C_1-C_{18}$  alquila,  $C_1-C_{12}$  alcóxi,  $C_1-C_6$  alquiltio, -C≡CR<sup>1</sup>-, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup><sub>2</sub>-, hidroxila, mercapto, halogênio, ciano, nitro, -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-, -NR<sup>2</sup>COR<sup>3</sup>-, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-, -SO<sub>2</sub>NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-, -COOR<sup>2</sup>-, -SO<sub>3</sub>R<sup>2</sup>-, arila e/ou hetarila, cada uma das quais pode ser substituída por  $C_1-C_{18}$  alquila,  $C_1-C_{12}$  alcóxi, hidroxila, mercapto, halogênio, ciano, nitro, -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-, -NR<sup>2</sup>COR<sup>3</sup>-, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-,

$-\text{SO}_2\text{NR}^2\text{R}^3$ ,  $-\text{COOR}^2$  e/ou  $-\text{SO}_3\text{R}^2$ ;

(iii)  $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$  cicloalquila, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^1-$ ,  $-\text{N}=\text{CR}^1$ ,  $-\text{CR}^1=\text{CR}^1-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{SO}-$  e/ou  $-\text{SO}_2-$  e a que podem ser fundidos outros anéis de 5 a 7 membros saturados ou insaturados, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^1-$ ,  $-\text{N}=\text{CR}^1$ ,  $-\text{CR}^1=\text{CR}^1-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{SO}-$  e/ou  $-\text{SO}_2-$ , em que o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído por:  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  alquila,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  alcóxi,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquiltio,  $-\text{C}\equiv\text{CR}^1$ ,  $\text{CR}^1=\text{CR}^1_2$ , hidroxila, mercapto, halogênio, ciano, nitro,  $-\text{NR}^2\text{R}^3$ ,  $-\text{NR}^2\text{COR}^3$ ,  $-\text{CONR}^2\text{R}^3$ ,  $-\text{SO}_2\text{NR}^2\text{R}^3$ ,  $-\text{COOR}^2$  e/ou  $\text{SO}_3\text{R}^2$ ;

(iv) um radical arila-U-, que pode ser mono ou polissubstituído pelos radicais acima mencionados como substituintes para os radicais arila (ii), em que U é um componente  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^1-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{SO}-$  ou  $-\text{SO}_2-$ ;

(2)  $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$ -cicloalquila, a que pode ser fundido outros anéis de 5 a 7 membros, saturados ou insaturados, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^1-$ ,  $-\text{N}=\text{CR}^1-$ ,  $-\text{CR}^1=\text{CR}^1-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{SO}-$  e/ou  $-\text{SO}_2-$ , em que o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído pelos: radicais (i), (ii), (iii), (iv) e/ou

(v)  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  alquila, cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^1-$ ,  $-\text{N}=\text{CR}^1-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{CR}^1=\text{CR}^1-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{SO}-$  e/ou  $-\text{SO}_2-$  e que pode ser mono ou polissubstituída por:  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  alcóxi,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alquiltio,  $-\text{C}\equiv\text{CR}^1$ ,  $-\text{CR}^1=\text{CR}^1_2$ , hidróxi, mercapto, halogênio, ciano, nitro,  $-\text{NR}^2\text{R}^3$ ,  $-\text{NR}^2\text{COR}^3$ ,  $-\text{CONR}^2\text{R}^3$ ,  $-\text{SO}_2\text{NR}^2\text{R}^3$ ,  $-\text{COOR}^2$ ,  $-\text{SO}_3\text{R}^2$ , arila e/ou  $\text{C}_4$ - $\text{C}_7$  cicloalquila saturada ou insaturada, cujo esqueleto pode ser interrompido por um ou mais componentes  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^1-$ ,  $-\text{N}=\text{CR}^1-$ ,  $-\text{CR}^1=\text{CR}^1-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{SO}-$  e/ou  $-\text{SO}_2-$ , em que cada um dos radicais arila e cicloalquila pode ser mono ou polissubstituído por  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  alquila e/ou os radicais acima mencionados como substituintes para alquila;

(3) arila ou hetarila, a que podem ser fundidos mais anéis de 5

a 7 membros saturados ou insaturados, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -N=CR<sup>1</sup>-, -C≡C-, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>-, -CO-, -SO- e/ou -SO<sub>2</sub>-, em que o inteiro sistema de anéis pode ser substituído pelos radicais (i), (ii), (iii), (iv), (v) e/ou arila e/ou hetarilazo, cada um dos quais pode ser substituído por C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi e/ou ciano.

2. Uso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de os símbolos e índices da fórmula (I) serem definidos como segue:

n é 0, 1, 2 ou 3;

10 m é um inteiro de 0 a 2, quando n = 0;

m é um inteiro de 0 a 4, quando n = 1;

m é um inteiro de 0 a 4, quando n = 2;

m é um inteiro de 0 a 6, quando n = 3;

X é o mesmo ou diferente e é

15 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-alquen-2-ila ou C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-alquin-2-ila, cuja cadeia alquila pode, em cada caso, ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub> e que pode ser mono ou polissubstituída por ciano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, -COOR<sup>2</sup>, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, arila que pode ser substituída por C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila ou C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi e/ou um radical  
20 heterocíclico de 5 a 7 membros, que é ligado via um átomo de hidrogênio e pode compreender outros heteroátomos e ser aromático;

ou

25 arilóxi, ariltio, hetarilóxi ou hetariltio, a cada um dos quais podem ser fundidos mais anéis de 5 a 7 membros, saturados ou insaturados, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -N=CR<sup>1</sup>-, -CO-, -SO- e/ou -SO<sub>2</sub>, onde o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído pelos radicais alquila (1), radicais cicloalquila (2), radicais arila ou hetarila (3) mencionados para R e/ou os radicais (i) e/ou (iv) mencionados ali;

ou

um anel de 5 a 9 membros, que é ligado via um átomo de nitrogênio e cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub>-, a que ser fundido um ou dois anéis de 4 a 8 membros insaturados ou saturados, cuja cadeia de carbono pode igualmente ser interrompida por estes componentes e/ou -N=, em que o inteiro sistema de anéis pode ser mono ou polissubstituído por: hidroxila, nitro, -NHR<sup>2</sup>, carboxila, -COOR<sup>2</sup>, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> ou -NR<sup>2</sup>COR<sup>3</sup>;

C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alquila, cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub>- e que pode ser mono ou polissubstituído por ciano, hidroxila, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, -COOR<sup>2</sup>, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, arila que pode ser substituída por C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila ou C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi e/ou um radical heterocíclico de 5 a 7 membros, que é ligado via um átomo de nitrogênio e pode compreender mais heteroátomos e ser aromático;

C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> cicloalquila, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S-, e/ou -NR<sup>1</sup>-, e/ou que pode ser mono ou polissubstituído por C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila;

arila ou hetarila, cada um dos quais pode ser mono ou polissubstituído por C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, ciano, nitro, halogênio, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, -NR<sup>2</sup>COR<sup>3</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> e/ou arila ou hetarilazo, cada um dos quais pode ser substituído por C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi ou ciano,

ou

C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alcóxi ou NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>;

R<sup>1</sup> é hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> são os mesmos ou diferentes e são cada um hidrogênio,

C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila, que pode ser substituída por C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, halogênio, hidroxila, carboxila e/ou ciano;

arila ou hetarila, que pode ser substituída pelos radicais acima

mencionados para alquila e por C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila; e

R é C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alquila, cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais componentes -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>-, -CO- e/ou -SO<sub>2</sub>- e que pode ser mono ou polissubstituída por ciano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, arila que pode ser substituída por C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alquila ou C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi e/ou um radical heterocíclico de 5 a 7 membros, que é ligado via um átomo de nitrogênio e que pode compreender outros heteroátomos e ser aromático;

C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> cicloalquila, cujo esqueleto de carbono pode ser interrompido por um ou mais componentes -O-, -S- e/ou -NR<sup>1</sup>- e/ou que pode ser mono ou polissubstituído por C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila;

arila ou hetarila que pode ser mono ou polissubstituída por C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, ciano, nitro, halogênio, -CONR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>, COOR<sup>2</sup>, SO<sub>3</sub>R<sup>2</sup> e/ou aril ou hetarilazo, cada um dos quais pode ser substituído por C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcóxi ou ciano.

3. Uso de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de os símbolos e índices da fórmula (I) serem definidos como segue

n é 0, 1, 2 ou 3;

m é um inteiro de 0 a 2, quando n = 0;

m é um inteiro de 0 a 4, quando n = 1;

m é um inteiro de 0 a 6, quando n = 3;

m é um inteiro de 0 a 6, quando n = 3;

X é o mesmo ou diferente e é NHR<sup>3</sup>, fenilóxi, feniltio, fenilamino, pirimidilóxi, pirimididiltio, pirrolidinila ou piperidinila, em cada caso não substituído ou substituído por um ou mais radicais do grupo de (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) alquila, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) alcóxi, ciano, COOR<sup>1</sup> e SO<sub>3</sub>R<sup>1</sup>;

R<sup>1</sup> é hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila;

R<sup>3</sup> é hidrogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alquila, que pode ser substituído por C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcóxi, halogênio, hidroxila, carboxila e/ou ciano; arila ou hetarila que pode ser substituída pelos radicais acima mencionados para alquila e por

$C_1-C_6$  alquila; e

R é ( $C_4-C_{20}$ ) alquila ou fenila, que pode ser não substituída ou substituída por um ou mais grupos ( $C_1-C_{10}$ ) alquila.

4. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de os símbolos e índices da fórmula (I) serem definidos como segue:

n é 0, 1, 2 ou 3;

m é 0 ou 2, quando  $n = 0$ ;

m é 0, 2 ou 4, quando  $n = 1$ ;

10 m é 0, 2 ou 4, quando  $n = 2$ ;

m é 0, 2, 4 ou 6, quando  $n = 3$ ;

X é o mesmo ou diferente e é  $NH(C_1-C_{10})$ alquila, fenóxi, fenilamino, pirrolidinila, piperidinila, em que os radicais mencionados são não substituídos ou cada um substituído por de um a três grupos ( $C_1-C_8$ ) alquila; e

15 R é ( $C_4-C_{20}$ ) alquila ou fenila, que é substituída por um ou mais grupos ( $C_1-C_8$ ) alquila.

5. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de os símbolos e índices da fórmula (I) serem definidos como a seguir:

n é 0, 1, 2 ou:

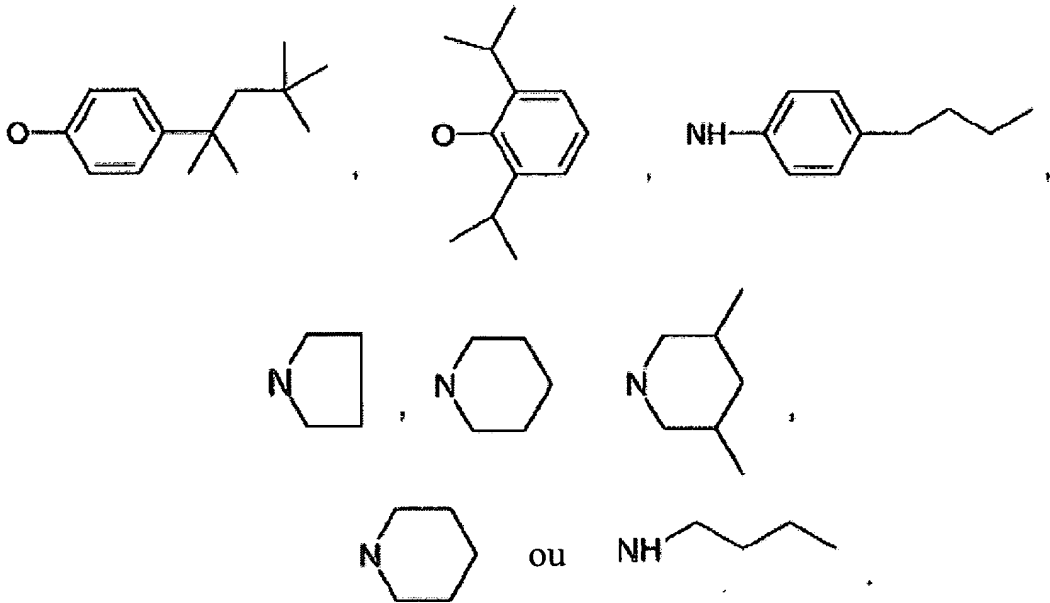
m é 0 ou 2 quando  $n = 0$ ;

m é 0, 2 ou 4 quando  $n = 1$ ;

m é 0, 2 ou 4 quando  $n = 2$ ;

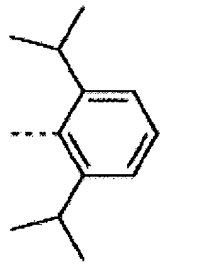
25 m é 0, 2, 4 ou 6 quando  $n = 3$ ;

X é

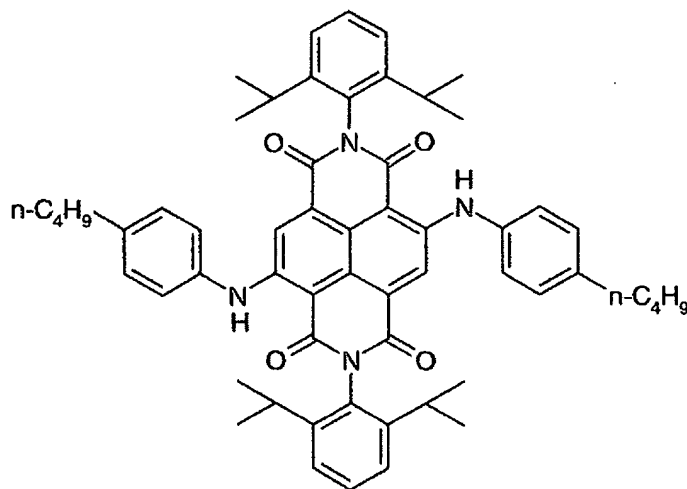


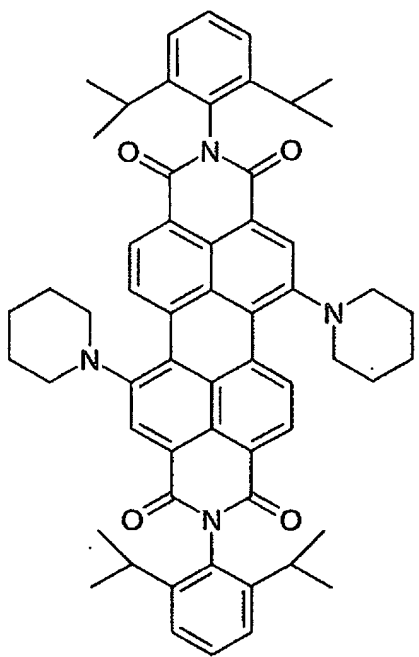
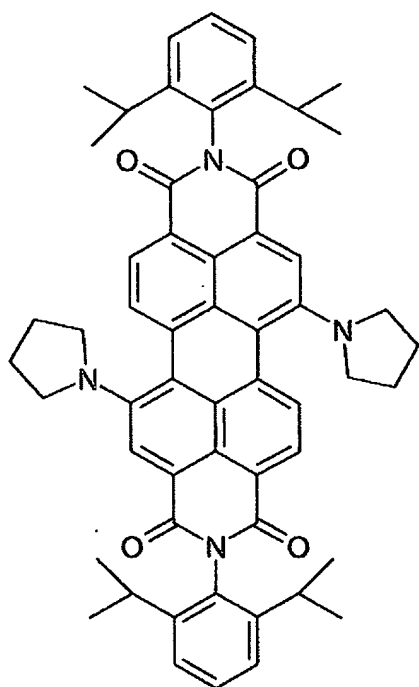
e

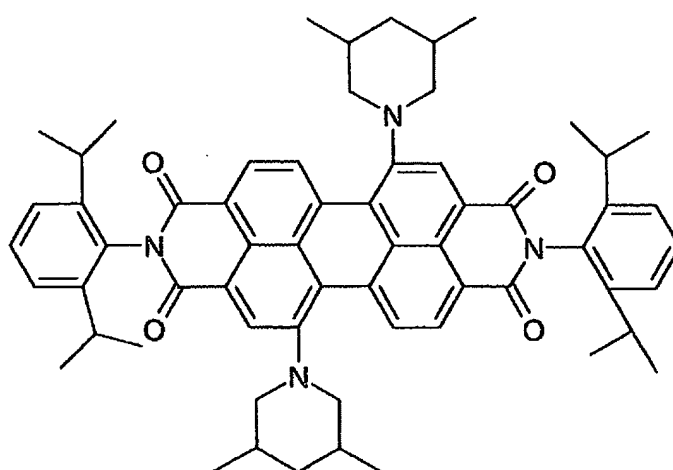
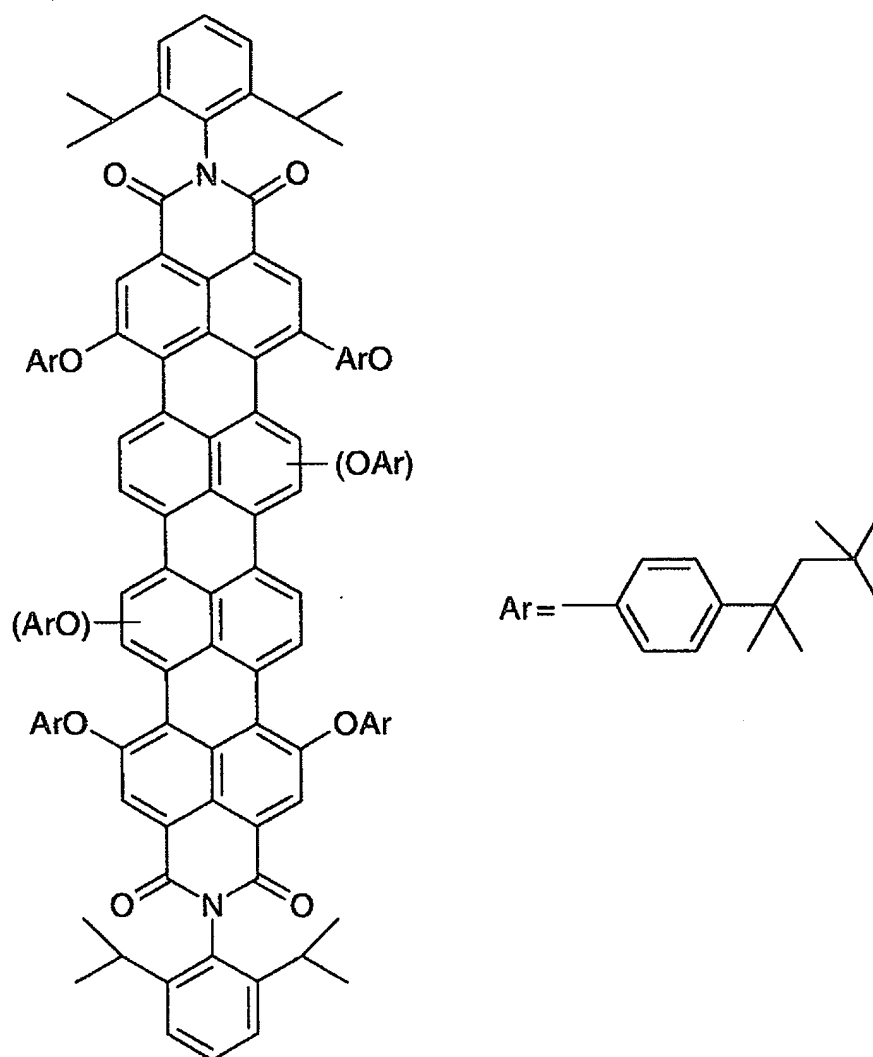
R é



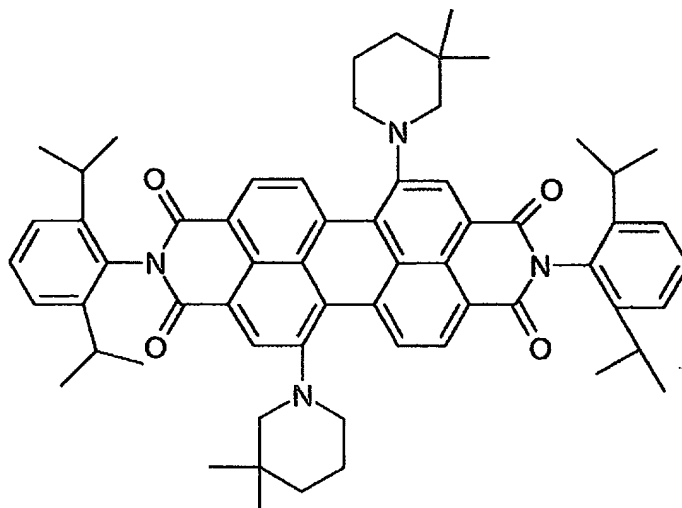
5 6. Derivado de rileno, caracterizado pelo fato de ser de fórmula (I) como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, do grupo de:







e



7. Líquido, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um composto de fórmula (I) como definido em uma ou mais reivindicações 1 a 6 como um marcador.

5 8. Líquido de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de ser um óleo.

9. Processo para marcar líquidos, caracterizado pelo fato de um composto de fórmula (I) como definido em uma ou mais das reivindicações 1 a 6 ser adicionado ao líquido.

10 10. Processo para identificar líquidos, dito processo caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um composto de fórmula (I) como definido em uma ou mais das reivindicações 1 a 6, em uma quantidade que é suficiente para excitar fluorescência detectável com radiação de um comprimento de onda adequado

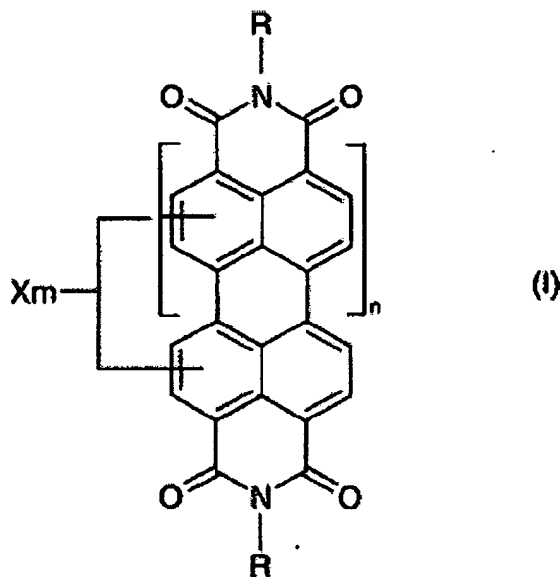
15 a) irradiando o líquido com radiação eletromagnética de um comprimento de onda de 600 a 1000 nm e

b) detectando a radiação de fluorescência excitada com um aparelho para detectar radiação na faixa de 600 a 1200 nm.

RESUMO

“USO DE DERIVADOS DE RILENO, DERIVADO DE RILENO, ÓLEO MINERAL, E, PROCESSOS PARA MARCAR ÓLEOS MINERAIS, E PARA IDENTIFICAR ÓLEOS MINERAIS”

5 A invenção refere-se ao uso de derivados de rileno de fórmula geral (I) como marcadores para líquidos,



em que os símbolos e índices têm os significados dados na especificação.