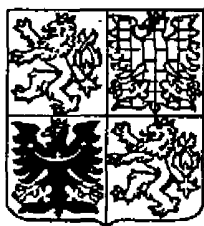


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 25.08.94

(32) 04.09.93

(31) 93/4329953

(33) DE

(40) 14.08.96

(21) 584-96

(13) A3

6(51)

G 01 N 33/28

G 01 N 31/22

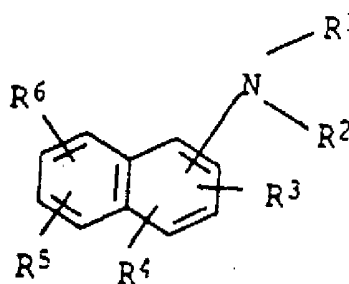
C 10 L 1/00

(71) BASF AKTIENGESSELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Dyllick-Brenzinger Rainer Dr., Weinheim, DE;
Schlösser Ulrike Dr., Ludwigshafen, DE;
Kurtz Walter Dr., Bad Dürkheim, DE;
Lamm Gunther Dr., Hassloch, DE;

(54) Způsob důkazu přítomnosti naftylaminů
v minerálních olejích

(57) Způsobem je důkaz přítomnosti naftylaminů podle obecného vzorce I, kde znamená R^1 a R^2 na sobě nezávisle H, C_{1-18} alkyl popřípadě substituovaný a popřípadě přerušný 1 až 3 kyslíky v etherovém podílu nebo 1 až 3 C_{1-4} alkylimino nebo znamená C_{5-7} cykloalkyl, C_{3-18} alkenyl, popřípadě substituovaný fenyl nebo R^1 a R^2 spolu dohromady s N, na který jsou vázány, mohou tvořit 5- nebo 6-členný nasycený heterocykl, který vykazuje popřípadě další heteroatom a R^3 a R^4 , R^5 a R^6 na sobě nezávisle vždy H, C_{1-18} alkyl, benzyl, CN, NO_2 , C_{1-4} alkanoyl, C_{1-4} alkanoylamino, benzoylamino, hydroxysulfonyl nebo skupinu OL^1 , $COOL^1$, NL^1L^2 nebo $CONL^1L^2$, kde znamená L^1 a L^2 na sobě nezávisle H, případně substituovaný C_{1-8} alkyl, C_{5-7} cykloalkyl, nebo popřípadě substituovaný fenyl, nebo R^3 spolu s R^2 C_3 alkylen, popřípadě substituovaný OH, přičemž pokud jsou zbytky NR^1R^2 nebo NL^1L^2 v peri-poloze, mohou R^1 a L^1 spolu znamenat také isopropyliden, jejich využitím jako značkovací látky v minerálních olejích extrakcí naftylaminu z minerálního oleje vodným prostředím a jeho kopulací ve vodné fázi s diazoniovou solí za vytvoření azobarviva a minerálního oleje obsahující tyto speciální naftylaminy.



(I)

přítomnostiZpůsob důkazu naftylaminů v minerálních olejíchOblast techniky

Vynález se týká způsobu důkazu naftylaminů, které jsou obsaženy jako značkovací látka v minerálních olejích, přičemž se naftylamin extrahuje zpracováním minerálního oleje vodným prostředím a ve vodné fázi se sloučí s diazoniovou solí aromatického aminu za vzniku azobarviva.

Vynález se dále týká použití speciálních naftylaminů jakožto značkovacích látek pro minerální oleje, jakož i minerálních olejů, jež tyto naftylaminy obsahují.

Dosavadní stav techniky

Z amerického patentového spisu číslo 4 209302 je známo použití 1- nebo 2-(3-morfolinopropylamino)naftalenu, 1- nebo 2-(3-dimethylaminopropylamino)naftalenu nebo 1- nebo 2-(3-diethylaminopropylamino)naftalenu jako značkovacích látek.

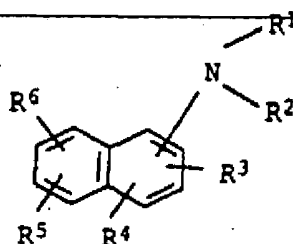
Důkaz těchto sloučenin se provádí reakcí odpovídajících naftylaminů s diazotovaným 2-chlor-4-nitroanilinem. Ukázalo se však, že tento způsob značkování a prokazování není ještě zcela uspokojivý, jelikož kromě jiného je stálost diazoniové soli velmi malá.

Je již známo (Anal. Chem., 54, str. 91 až 96, 1982), že minerální oleje mohou obsahovat například 1-aminonaftalen nebo 2-aminonaftalen.

Úkolem vynálezu je vyvinout nový způsob průkazu minerálních olejů značkových naftylaminy. Nový způsob má být jednoduše proveditelný. Mají být zviditelněna velmi malá množství značkovací látky silnou barevnou reakcí. Konečně nemá být značkovací látka jednoduše odstranitelná ze značeného minerálního oleje jednoduchou extrakcí vodou.

Podstata vynálezu

Způsob důkazu přítomnosti naftylaminů obecného vzorce I



(I)

kde znamená

R¹ a R²

na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku popřípadně substituovanou a popřípadě přerušenou jedním až třemi atomy kyslíku v etherovém podílu nebo jednou až třemi alkyli-
minoskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku nebo znamená cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 18 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou fenylovou skupinu nebo R¹ a R² spolu dohromady s atomem dusíku, na který jsou vázány, mohou tvořit pětičlenný nebo šestičlenný nasycený heterocyklický zbytek, který vykazuje popřípadě další heteroatom a

R³, R⁴, R⁵ a R⁶

na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, skupinu benzylovou, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkanoylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkanoylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, benzoylaminoskupinu, skupinu hydroxysulfonylovou nebo skupinu obecného vzorce OL¹, COOL¹, NL¹L² nebo CONL¹L², kde znamená L¹ a L² na sobě nezávisle vždy atom vodíku případně substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku, nebo popřípadě substituovanou fenylovou skupinu, nebo R³ spolu s R² alkylenovou skupinu se 3 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou hydroxyskupinou, přičemž pokud jsou zbytky NR¹R² nebo NL¹L² v peri-poloze, mohou R¹ a L¹ spolu znamenat také isopropylidenovou skupinu,

v minerálních olejích spočívá podle vynálezu v tom, že se naftylamin obecného vzorce I extrahuje zpracováním minerálního oleje vodným prostředím a ve vodné fázi, se popřípadě v přítomnosti pufru kopuluje s diazoniovou solí, která se odvozuje od aminu aminoantrachinonové řady, za vytvoření azobarviva.

Všechny alkylové nebo alkenylové skupiny mají přímý nebo rozvětvený řetězec.

Alkenylovými skupinami se míní skupiny s jednou až třemi dvojnými vazbami.

Pokud není jinak uvedeno, míní se substituenty alkylových skupin v obecném vzorci I, například hydroxyskupina, aminoskupina, morfolinylová nebo fenylová skupina. Alkylové skupiny mají v takovém případě jeden nebo dva substituenty.

Případnými substituenty fenylové skupiny v obecném vzorci I jsou například alkylová skupina s 1 až 12 atomy uhlíku, hydroxyskupina nebo alkoxyskupina s 1 až 4 atomy uhlíku. Substituované fenylové skupiny mají zpravidla jeden nebo tři substituenty.

Pokud symboly R^1 a R^2 spolu s atomem dusíku, na který jsou vázány, znamenají nasycený pětičlenný nebo šestičlenný heterocyklický zbytek, který může vykazovat další heteroatom, přicházejí v úvahu například skupina pyrrolidinylová, piperidinylová, morfolinylová, piperazinylová nebo N-alkylpiperazinylová s 1 až 4 atomy uhlíku v alkylovém podílu.

Jakožto skupiny symbolu R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , L^1 a L^2 přicházejí v úvahu příkladně skupina methylová, ethylová, propylová, isopropylová, butylová, isobutylová, sek.-butylová, terc.-butylová, pentylová, isopentylová, neopentylová, terc.-pentylová, hexylová, 2-methylpentylová, heptylová, oktylová, 2-ethylhexylová nebo isooktylová.

Jakožto skupiny symbolu R^1 , R^2 , L^1 a L^2 přicházejí v úvahu dále například skupina 2-hydroxyethylová, 2-hydroxypropylová, 3-hydroxypropylová, 2-hydroxybutylová, 4-hydroxybutylová, 5-hydroxypentylová, 6-hydroxyhexylová, 5-hydroxy-3-oxapentylová, benzylová, 1-fenylethylová, 2-fenylethylová, 2-aminoethylová, 2- nebo 3-aminopropylová, 2- nebo 4-aminobutylová, 2-morfolinylethyl-

vá, 2- nebo 3-morfolinylpropylová, 2- nebo 4-morfolinylbutylová, cyklopentylová, cyklohexylová, fenylová, 2-, 3- nebo 4-methylfenylová, 2-, 3- nebo 4-ethylfenylová, 2,4-dimethylfenylová, 2-, 3- nebo 4-methoxyfenylová, 2-, 3- nebo 4-ethoxyfenylová, nebo 2,4-dimethoxyfenylová.

Jakožto skupiny symbolu R^1 a R^2 se dále příkladně uvádějí skupina nonylová, isononylová, decylová, isodecylová, undecylová, dodecylová, tridecylová, 3,5,5,7-tetramethylnonylová, isotridecylová (shora uvedená označení isooktylová, isononylová, isodecylová a isotridecylová jsou triviální označení odvozená od alkoholů získaných oxosyntesou [Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. vydání, svazek 7, str. 215 až 217 i svazek 11, str. 435 až 436]), tetradecylová, pentadecylová, hexadecylová, heptadecylová, oktadecylová, 2-methoxyethylová, 2-ethoxyethylová, 2-propoxyethylová, 2-isopropoxyethylová, 2-butoxyethylová, 2- nebo 3-methoxypropylová, 2- nebo 3-ethoxypropylová, 2- nebo 3-propoxypropylová, 2- nebo 3-butoxypropylová, 2- nebo 4-methoxybutylová, 2- nebo 4-ethoxybutylová, 2- nebo 4-propoxybutylová, 2- nebo 4-butoxybutylová, 3,6-dioxaheptylová, 3,6-dioxaoktylová, 4,8-dioxanonylová, 3,7-dioxaoktylová, 3,7-dioxanonylová, 4,7-dioxaoktylová, 4,7-dioxanonylová, 4,8-dioxadecylová, 3,6,8-trioxadecylová, 3,6,9-trioxaundecylová, 2-dimethylaminoethylová, 2-diethylaminoethylová, 2- nebo 3-dimethylaminopropylová, 2- nebo 3-diethylaminopropylová, 2- nebo 4-dimethylaminopropylová, 2- nebo 4-diethylaminobutylová, 3,6-dimethyl-3,6-diazaheptylová, 3,6,9-trimethyl-3,6,9-triazadecylová, 2-(1-methoxyethoxy)ethylová, 2-(1-ethoxyethoxy)ethylová, 2-(1-isobutoxyethoxy)ethylová, 2- nebo 3-(1-methoxy)propylová, 2- nebo 3-(1-ethoxyethoxy)propylová, 2- nebo 3-(1-isobutoxyethoxy)propylová, allylová, prop-1-en-1-ylová, methallylová, ethallylová, pentenylová, pentadienylová, hexadienylová, 3,7-dimetylocta-1,6-dien-1-ylová, undec-10-en-1-ylová, 6,10-dimethylundeka-5,9-dien-2-ylová, 3,7,11-trimethyldodeka-1,6,10-trien-1-ylová, 3,7,11-trimethyldodeka-2,6,10-trien-1-ylová, okta-dec-9-en-1-ylová, oktadeka-9,12-dien-1-ylová, oktadeka-9,12,15-trien-1-ylová nebo 6,10,14-trimethylpentadeka-5,9,13-trien-2-ylo-

vá skupina.

Jakožto skupiny symbolu R^3 , R^4 , R^5 a R^6 se dále příkladně uvádějí skupina formylová, acetylová, propionylová, butyrylová, isobutyrylová, formylaminová, acetylaminoskupina, propionylaminoskupina, butyrylaminoskupina, isobutyrylaminoskupina, hydroxyskupina, methoxyskupina, ethoxyskupina, propoxyskupina, isopropoxyskupina, butoxyskupina, isobutoxyskupina, sek.-butoxyskupina, terc.-butoxyskupina, pentyloxyskupina, isopentyloxyskupina, neopentyloxyskupina, terc.-pentyloxyskupina, hexyloxyskupina, heptyloxyskupina, oktyloxyskupina, isooktyloxyskupina, 2-ethylhexyloxyskupina, aminoskupina, mono- nebo dimethylaminoskupina, mono- nebo diethylaminoskupina, mono- nebo dipropylaminoskupina, mono- nebo diisopropylaminoskupina, mono- nebo dibutylaminoskupina, N-methyl-N-ethylaminoskupina, mono- nebo dicyklohexylaminoskupina, N-methyl-N-cyklohexylaminoskupina, fenylaminoskupina, N-fenyl-N-methylaminoskupina, skupina karbamoylová, mono- nebo dimethylkarbamoylová, mono- nebo diethylkarbamoylová, mono- nebo dipropylkarbamoylová, mono- nebo diisopropylkarbamoylová, mono- nebo dibutylkarbamoylová, N-methyl-N-ethylkarbamoylová, pentyلكarbamoylová, methoxykarbonylová, ethoxykarbonylová, propoxykarbonylová, isopropoxykarbonylová, butoxykarbonylová nebo fenoxycarbonylová skupina.

Skupiny symbolu R^2 a R^3 dohromady tvoří například skupinu 1,3-propylenovou nebo 2-hydroxy-1,3-propylenovou.

Výhodný je způsob důkazu naftylaminů obecného vzorce I, kde znamenají symboly

R^1 a R^2 na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 15 atomy uhlíku, jež je případně substituována a může být přerušena jedním až třemi atomy kyslíku v etherové skupině, cyklohexylovou skupinu, popřípadě substituovanou fenyllovou skupinu nebo R^1 a R^2 spolu dohromady s atomem dusíku, na který jsou vázány, vytvářejí pětičlennou nebo šestičlennou nasycenou heterocyklickou skupinu, která může vykazovat další heteroatom a dva ze zbytků

$R^3, R^4,$

R^5 a R^6 na sobě nezávisle vždy atom vodíku a další dva na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxyskupinu, nitroskupinu, alkanoylamínoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, benzoylamínoskupinu nebo skupinu obecného vzorce NL^1L^2 kde znamená L^1 a L^2 na sobě nezávisle vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupinu nebo karboxylovou skupinu, přičemž jsou-li skupiny NR^1R^2 a NL^1L^2 v peri-poloze, mohou R^1 a L^1 spolu vytvářet také skupinu isopropylidenovou.

Obzvlášť výhodný je způsob důkazu naftylaminů obecného vzorce I, kde R^1 znamená atom vodíku a R^2 alkylovou skupinu s 1 až 15 atomy uhlíku, která může být přerušena 1 až 3 atomy kyslíku v etherové skupině, nebo cyklohexylovou skupinu a jeden ze zbytků R^3 R^4 , R^5 , a R^6 znamená hydroxyskupinu nebo alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a ostatní znamenají atom vodíku.

Výhodný je též způsob důkazu naftylaminů obecného vzorce I, při kterém se extrahuje naftylamin obecného vzorce I zpracováním minerálního oleje s výhodou kyselým vodným roztokem diazoniové soli, která se odvodí z aminu z aminoantrachinonové řady, a na konec se případně v přítomnosti pufru sloučí s diazoniovou solí za vzniku azobarviva.

Jako amin z antrachinonové řady je třeba obzvlášť připomenout 1-aminoantrachinon.

Pod pojmem minerální olej ve smyslu vynálezu je třeba rozumět například pohonné hmoty, jako benzin, petrolej nebo motorovou naftu, nebo oleje, jako topný olej nebo motorový olej.

Ke značení minerálních olejů se používá naftylaminů obecného vzorce I buď jako substance nebo ve formě roztoků. Jako rozpouštědla se hodí obzvlášť aromatické uhlovodíky, jako deodecylbenzen, diisopropylnaftalen nebo směs vyšších aromatických látek, známá a obchodně dostupná pod jménem Shellisol[®] AB (firmy Shell). K zabránění vysoké viskozity výsledných roztoků se volí obvykle hmotnostní množství naftylaminu obecného vzorce I 30 až 50 %.

vztaženo na roztok jako celek. Způsobem podle vynálezu se daří velmi jednoduše prokázat přítomnost naftylaminů obecného vzorce I i když jsou značkovací látky přítomny v koncentracích přibližně 10 ppm nebo nižších.

Extrahuje-li se naftylamin obecného vzorce I kyselým vodným roztokem diazoniové soli, jsou vhodnými kyselinami například anorganické nebo organické kyseliny, jako kyselina chlorovodíková, sírová, dusičná, fosforečná, mravenčí, octová a propionová. Kyselé vodné roztoky obsahují obecně hmotnostně 0,5 až 20 % kyseliny.

Vhodným vodným prostředím k extrakci naftylaminů obecného vzorce I z minerálního oleje jsou například voda nebo směsi vody a kyseliny a/nebo s vodou mísitelného organického rozpouštědla a/nebo anorganické látky.

Jako kyseliny přicházejí v úvahu shora uvedené kyseliny v uvedených koncentracích.

S vodou mísitelnými rozpouštědly jsou například alkoholy jako methanol, ethanol, propanol, isopropanol, ethylenglykol nebo 1,2-propylenglykol; ethery, jako 2-methoxyethanol, 2-ethoxyethanol, 2-butoxyethanol, 2-(2-methoxyethoxy)ethanol, 1-methoxypropan-2-ol nebo tetrahydrofuran; amidy karboxylové kyseliny jako N,N-dimethylformamid nebo N-methylpyrrolidon; propylenkarbonát; dimethylsulfoxid nebo sulfolan. Hmotnostní podíl vodou mísitelných organických rozpouštědel je obecně 1 až 50 %, vztaženo na hmotnost vodného prostředí.

Anorganickými látkami jsou například soli jako alkalické halogenidy, halogenidy hliníku, zinku nebo soli amonné.

Výhodné je použití jako vodného prostředí vodného roztoku kyseliny, který případně obsahuje ještě s vodou mísitelné organické rozpouštědlo.

Aby se dospělo k optimální reakci, která může případně probíhat v přítomnosti rozpouštědla, a z toho vyplývající optimalizaci výtěžku azobarviva, doporučuje se řídit hodnotu pH pomocí pufru, aby reakční složky byly použity v příznivém molovém poměru (naftylamin : diazoniová sůl = 1:500 až 1:10, s výhodou 1:100 až 1:20).

Vhodnými pufrý jsou například alkalické acetáty, monoalkalické citráty, alkalické dihydrogenfosfáty, přičemž je třeba vždy jmenovat sodné soli, nebo takové pufrové systémy, jaké jsou popsány v příručce Handbook of Chemistry and Physics, 65. vydání z let 1984 až 1985 na str. D148 až D150.

Vhodnými anionty, které přicházejí v úvahu jako protiionty vůči diazoniovým kationtům, jsou běžné anionty, jako chlorid, hydrogensulfát, sulfát, dihydrogenfosfát, monohydrogenfosfát, fosfát, tetrafluorborát, tetrachlorzinkát nebo acetát.

V mnohých případech je výhodné přidat i nepatrná množství alkalických solí arylsulfonových kyselin, například sodné soli kyseliny naftalen-1,5-disulfonové, jako stabilizátoru pro diazoniové soli.

K průkazné reakci se používá zpravidla vodného roztoku diazoniové soli, který obsahuje diazoniové soli hmotnostně 0,1 až 2 %, vztaženo na hmotnost roztoku jako celku. Na hmotnost značeného minerálního oleje se používá obecně hmotnostně 0,01 až 1 % roztoku diazoniové soli.

Průkaz naftylaminů obecného vzorce I. v minerálních olejích se daří dále s výhodou, jestliže se extrahuje naftylamin obecného vzorce I zpracováním minerálního oleje vodným prostředím a ve vodné fázi, případně za přítomnosti pufru, se sloučí s diazoniovou solí, která se odvodí od aminu aminoantrachinonové řady a je ve stavu pevného agregátu na nosiči, za vzniku azobarviva.

Vhodnými nosiči jsou anorganické materiály, jako aktivní uhlí, molekulová síta, křemelina, oxid titaničitý, oxid hlinitý nebo chlorid vápenatý nebo organické materiály, jako celulosová vlákna, bavlna, dřevěné piliny, polystyren nebo polyvinylchlorid.

Po přidání diazoniové soli na nosiči do vodného extraktu naftylaminu obecného vzorce I, se diazoniová sůl zčásti nebo úplně rozpustí a je tak k dispozici pro azokopulaci.

Jako nosič se hodí také papírový proužek, například filtračního papíru. Může se impregnovat uvedenými diazoniovými solemi a vysušit. (Uskladněním impregnovaných papírových proužků v suchu a ve tmě se zabrání rozkladu diazoniové soli).

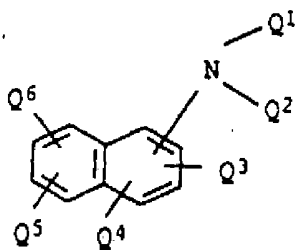
Jestliže se takový impregnovaný papírový proužek namočí do vodného extraktu, dojde na jeho povrchu vytvořením azobarviva k barevné reakci. Tímto způsobem je možno naftylaminy obecného vzorce I prokazovat nanejvýš jednoduchým způsobem.

Výhodný způsob je založen též na tom, že se přidá k vodnému extraktu několik útržků impregnovaného papírového proužku a po případě se krátkodobě zahřeje.

Jako výhodný se osvědčil důkaz naftylaminů obecného vzorce I pomocí "diazopapírku" nebo "diazofolie". Tyto diazoindikátory se připraví napuštěním papíru, například filtračního papíru nebo papírové folie pro chromatografii v tenké vrstvě, která je povlečena například celulosou odpovídajícím roztokem diazoniové soli, přičemž se ponechá nezpracovaná oblast, která při vyvíjení přijde do přímého styku s vodným extraktem. Ponořením takto připraveného proužku papíru nebo folie do vodného extraktu je možno optimalizovat výtěžek azobarviva způsobem papírové chromatografie. Vytvořené azobarvivo zůstane na počátku a koncentruje se průběžně přiváděným naftylaminem a je tudíž dobře prokazatelné.

Naftylaminy obecného vzorce I jsou běžné o sobě známé produkty z výroby barviv. Jsou snadno dostupné.

Vynález se dále týká použití naftylaminů obecného vzorce Ia



(Ia)

kde znamená

Q¹ a Q² na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku pořípadně přerušenou jedním až třemi atomy kyslíku v etherové skupině, cykloalkyloven skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku, alkylovou skupinu se 3 až 18 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou fenylovou skupinu nebo Q¹ a Q² spolu

dohromady s atomem dusíku, na který jsou vázány, mohou tvořit pětičlenný nebo šestičlenný nasycený heterocyklický zbytek, který má popřípadě jako další heteroatom atom kyslíku,

Q^3, Q^4, Q^5 a Q^6 na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, skupinu benzylovou, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkanoylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkanoylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, benzoylaminoskupinu, skupinu hydroxysulfonylovou nebo skupinu obecného vzorce OZ^1 , $COOZ^1$, NZ^1Z^2 nebo $CONZ^1Z^2$, kde znamená Z^1 a Z^2 na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, jež může být substituována hydroxyskupinou nebo fenylovou skupinou, cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku, nebo popřípadě substituovanou fenylovou skupinu, nebo Q^3 spolu s Q^2 alkylenovou skupinu se 3 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou hydroxyskupinou, přičemž pokud jsou zbytky NQ^1Q^2 nebo NZ^1Z^2 v peri-poloze, mohou Q^1 a Z^1 spolu znamenat také isopropylidenovou skupinu,

ke značení minerálních olejů.

Pokud jde o výčet zbytků Q^1 až Q^6 , odkazuje se na shora uvedené provedení týkající se zbytků R^1 až R^6 .

S výhodou se ke značení minerálních olejů používá naftylaminů obecného vzorce Ia, kde Q^1 a Q^2 znamená na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 15 atomy uhlíku popřípadě přerušenou jedním až třemi atomy kyslíku v etherové skupině, skupinu cyklohexylovou nebo popřípadě substituovanou fenylovou skupinu a dva ze zbytků Q^3, Q^4, Q^5 a Q^6 znamenají vždy atom vodíku a ostatní dva znamenají na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 1 atomy uhlíku, alkoxykupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxyskupinu, nitroskupinu, kyanoskupinu nebo karboxyskupinu.

S obzvláštní výhodou se používá ke značení minerálních olejů naftylaminů obecného vzorce Ia, kde znamená Q^1 atom vodíku, Q^2

alkylovou skupinu s 1 až 15 atomy uhlíku popřípadě přerušenou jedním až třemi atomy kyslíku v etherové skupině, nebo cyklohexylovou skupinu a jeden ze zbytků Q^3 , Q^4 , Q^5 a Q^6 hydroxyskupinu nebo alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a ostatní znamenají atom vodíku.

Značením se ve smyslu vynálezu rozumí přísada naftylaminů obecného vzorce Ia v takové koncentraci, že se minerální oleje pro lidské oko vůbec nezmění, přičemž však jsou naftylaminy obecného vzorce Ia shora popsanými způsoby snadno a zřetelně prokazatelné.

Naftylaminy obecného vzorce Ia se hodí obzvláště ke značení minerálních olejů, u kterých se značení požaduje, například z daňových důvodů. K udržení nákladů na co nejnížší úrovni je snahou používat ke značení pokud možno nepatrných množství značkovacího prostředku.

Značkování minerálních olejů naftylaminy obecného vzorce Ia, může probíhat například shora podrobně popsaným způsobem pro značení naftylaminy obecného vzorce I.

Průkaz naftylaminů obecného vzorce Ia, použitých jako značkovacích látek v minerálních olejích, se daří s výhodou, jestliže se extrahuje naftylamin obecného vzorce Ia zpracováním minerálního oleje vodným prostředím a ve vodné fázi, případně za přítomnosti pufru, se kopuluje s diazoniovou solí odvozenou od aminu aminoantrachinonové, aminonaftalenové, anilinové, aminothiofenové, aminothiazolové nebo aminobenzisothiazolové řady za vzniku azobarviva.

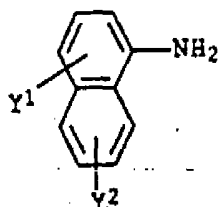
Obzvláště výhodně se daří průkaz naftylaminů obecného vzorce Ia, použitých jako značkovacích látek v minerálních olejích, jestliže extrahuje se naftylamin obecného vzorce Ia zpracováním minerálního oleje s výhodou kyselým vodným roztokem diazoniové soli, odvozené od aminu aminoantrachinonové, aminonaftalinové, anilinové, aminothiofenové, aminothiazolové nebo aminobenzisothiazolové řady a následně se případně v přítomnosti pufru kopuluje s diazoniovou solí za vzniku azobarviva.

Jak bylo shora podrobně popsáno, je i zde možno použít způsobu, při kterém se použije diazoniových solí na pevném nosiči ve

stavu pevného agregátu.

Jako amin antrachinonové řady se obzvlášť uvádí 1-aminoantrachinon.

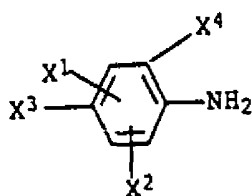
Vhodné aminonaftaliny odpovídají například obecnému vzorci II



(II)

kde znamená Y¹ a Y² na sobě nezávisle vždy atom vodíku, hydroxy- skupinu nebo hydroxysulfonylovou skupinu.

Vhodné aniliny odpovídají například obecnému vzorci III

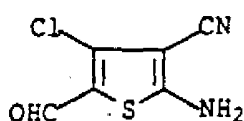


(III)

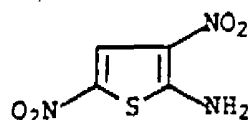
kde znamená

- X¹ atom vodíku, atom halogenu, akoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nitroskupinu nebo hydroxysulfonylovou skupinu,
- X² atom vodíku, atom halogenu, akoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nitroskupinu nebo fenylazovou skupinu, substitugvanou případně skupinou methylovou, ethylovou, methoxyskupinou nebo ethoxyskupinou,
- X³ atom vodíku, dialkylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, skupinu pyrrolidinylovou, piperidinylovou, morfolinylovou, nitroskupinu nebo hydroxysulfonylovou skupinu,
- X⁴ atom vodíku, atom halogenu nebo heterocyklickou skupinu, například 3-fenyl-1,2,4-oxadiazol-5-ylovou skupinu.

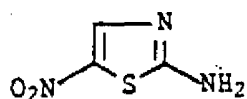
Vhodnými aminothiofeny, aminothiazoly nebo aminobezisothiazoly jsou sloučeny obecných vzorců



(IV)

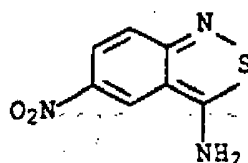


(V)



(VI)

nebo



(VII)

Pokud jde o jednotlivé parametry pro průkazné reakce, odkazuje se na shora uvedené vývody pro naftylaminy obecného vzorce I.

Naftylaminy obecného vzorce Ia v minerálních olejích mohou být přirozeně prokázány také známými analytickými způsoby, například plynovou chromatografií, kapalinovou chromatografií za vysokých tlaků, chromatografií v tenké vrstvě nebo sloupcovou chromatografií.

Vynález se dále týká minerálních olejů obsahujících jeden nebo několik naftylaminů obecného vzorce Ia.

Vynález blíže objasňují, nijak však neomezují následující příklady praktického provedení.

Příklady provedení vynálezu

a) Příprava reakčních roztoků

Reakční roztok A

Vlhký vylisovaný filtrační koláč diazoniové soli, získané reakcí 1-aminoantrachinonu s kyselinou sírovou (obsah pevné látky hmotnostně 77%) se rozpustí ve hmotnostně 2,5 % vody. Hodnota pH roztoku je 1,2.

Rekační roztok B

Vodnou diazotací 2-(3-fenyl-1,2,4-oxadiol-5-yl)anilinu dusitanem sodným se získá 0,11-molární vodný roztok diazoniumchloridu. Hodnota pH roztoku je přibližně 1,1.

b) Obecná průkazná reakce v kyselém roztoku

Příslušný naftylamin se v koncentraci 50 ppm rozpustí v motorové naftě a dále se zředí Shellsolem^R AB (firmy Shell) na koncentraci 5 ppm. Intenzivně se protřepává 0,9 objemových dílů tohoto roztoku po dobu jedné minuty s 0,1 objemovými díly reakčního roztoku. Pak se vizuálně posoudí spodní vodná vrstva. Nebo se do vodné fáze může přidat také ještě 0,1 až 0,3 objemových dílů hmotnostně 50% kyseliny octové. Toto opatření zajišťuje, že se vytvořené barvivo úplně rozpustí a jeho plná barevná intensita se plně projeví.

c) Obecná průkazná reakce v pufovaném vodném roztoku

Extrahuje se 10 g 10 ppm značkové motorové nafty 1 g hmotnostně 9% kyseliny chlorovodíkové, vodná fáze se neutralizuje louhem sodným a smísí se vždy se čtyřnásobným množstvím jednoho z následujících pufovaných roztoků 1, 2 a 3:

Pufový roztok 1: Hmotnostně 5% vodný roztok kyseliny citronové hmotnostně 10% louhem sodným se nastaví na hodnotu pH 4,3

Pufový roztok 2: Hmotnostně 5% vodný roztok dihydrogenfosfátu sodného s hodnotou pH 4,4

Pufový roztok 3: Hmotnostně 5% vodný roztok natriumtrihydrátu s hodnotou pH 8,2.

Nakonec se přidá 0,1 g reakčního roztoku A.

Azokopulace probíhají dosti rychle, lze je však ve většině případů urychlit krátkodobým ohřevem.

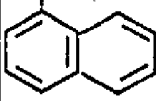
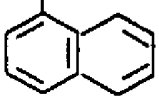
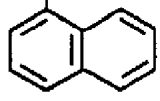
Výsledky zkoušek jsou obsaženy v následujících tabulkách. Intenzita zabarvení se posuzuje známkami (1 až 5) (1: žádné zabarvení, 5: velmi intenzivní zabarvení), nebo se udává extinkce. Kromě toho se uvádí, zda barevná reakce naběhne okamžitě. Nakonec je uveden barevný odstín výsledné azosloučeniny, nebo v jednot-

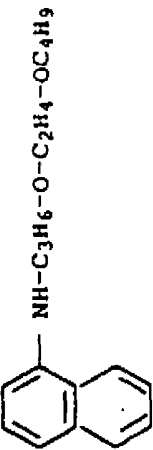
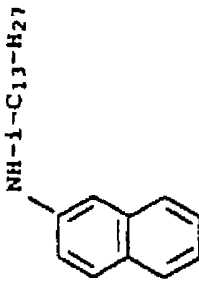
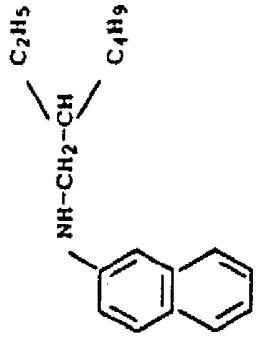
livých případech jejich absorpční maximum.

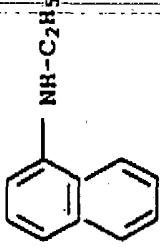
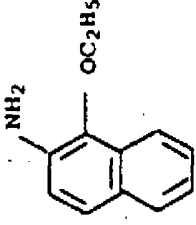
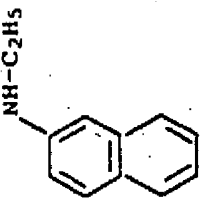
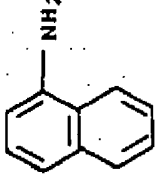
Tabulka I objasňuje důkaz v pufového roztoku: ve sloupci I je číslo příslušného příkladu, ve sloupci II použitý naftalamin a ve sloupci III reakční roztok A, přičemž se sloupec 1 týká pufového roztoku 1, sloupec 2 pufového roztoku 2 a sloupec 3 pufového roztoku 3. Tabulka II se týká důkazové reakce v kyselém roztoku:

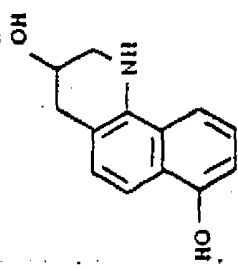
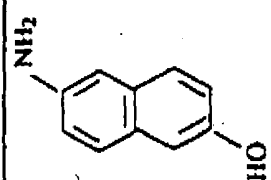
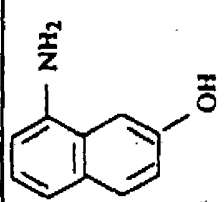
ve sloupci I je číslo příslušného příkladu, ve sloupci II použitý naftylamin, ve sloupci III reakční roztok A a ve sloupci IV reakční roztok B.

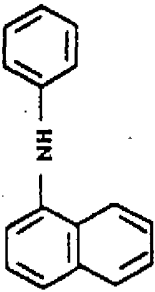
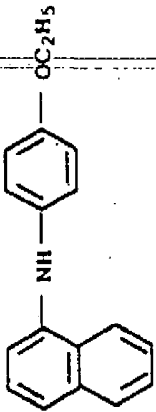
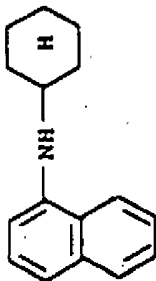
Tabulka I

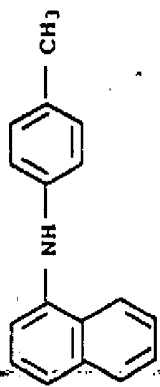
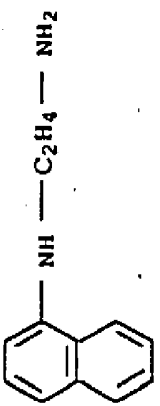
I	II		1	III 2	3
1	 $\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{OCH}_3$		5 fialová ihned	5 fialová ihned	2 oranžová ihned
2	 $\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OCH}_3$		5 fialová ihned	5 fialová ihned	2 oranžová ihned
3	 $\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{OCH}_3$		5 fialová ihned	4 modro- červená ihned	2 oranžová ihned

I	II	III		
		1	2	3
4	 <chem>CCCCOC(CCNc1cccc2ccccc12)CC</chem>	5 fialová ihned	5 oranžová ihned	3 žlutá ihned
5	 <chem>CCCCCCCCCCCCCNc1cccc2ccccc12</chem>	3 fialová ihned	2 oranžová ihned	2 oranžová ihned
6	 <chem>CCCC(CCNc1cccc2ccccc12)CC</chem>	1	1	3

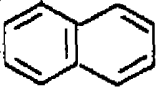
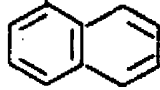
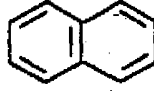
I	II	III	1	2	3
7			520 nm 1,30 červená ihned	470 nm 0,77 oranžová ihned	437 nm 0,35 oranžová ihned
8			5 červená ihned	4 červená ihned	3 oranžová ihned
9			582 nm 0,43 fialová ihned	580 nm 0,65 fialová ihned	575 nm 0,59 fialová ihned
10			473 nm 0,60	4 oranžová ihned	4 oranžová ihned

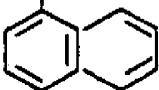
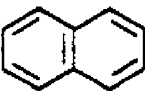
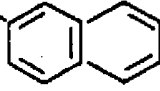
I	II	III		
		1	2	3
11		1	1	1
12		493 nm 0,68 3	473 nm 0,699 3	469 nm 0,57 3
		oranžová ihned	oranžová ihned	oranžová ihned
13		516 nm 0,41 4	525 nm 0,46 červená ihned	545 nm 0,47 3 oranžová ihned
		červená ihned	červená ihned	oranžová ihned

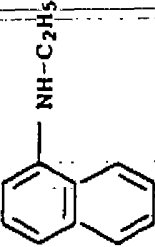
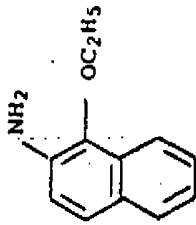
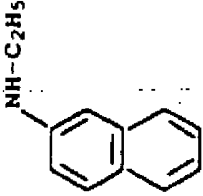
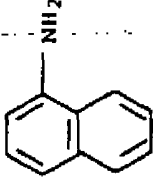
Y	II		III		
			1	2	3
14			3. oranžová ihned	3 oranžová ihned	3 oranžová ihned
15			1	1	1
16			4 lila ihned	4 lila ihned	1

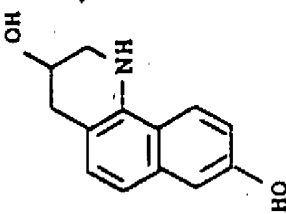
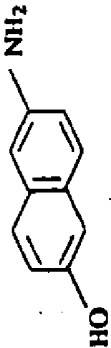
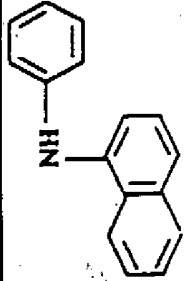
I	II	III		
		1	2	3
17		3 oranžová ihned	3 oranžová ihned	3 oranžová ihned
18		5 fialová ihned	4 růžová ihned	3 žlutá ihned

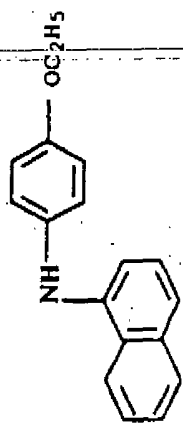
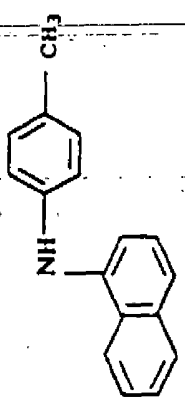
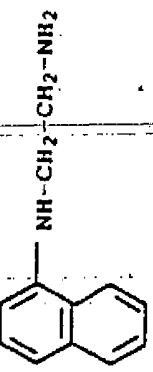
Tabulka II

I	II	III	IV
19	 <chem>CC(N)C1=CC2=CC=CC=C2C=C1</chem>	4 fialová ihned	žádná reakce
20	 <chem>CC(N)C1=CC2=CC=CC=C2C=C1</chem>	5 fialová ihned	žádná reakce
21	 <chem>CC(N)C1=CC2=CC=CC=C2C=C1</chem>	5 fialová ihned	žádná reakce

I	II	III	IV
22	$\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$ 	4 fialová ihned	žádná reakce
23	$\text{NH}-\text{i}-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ 	2 růžová ihned	žádná reakce
24	$\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$ 	2 růžová ihned	žádná reakce

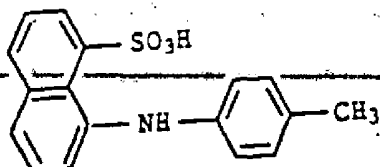
I	II	III	IV
25	 <chem>CCNc1ccccc1-c2ccccc2</chem>	4 červená ihned	2 oranžová pomalu
26	 <chem>CCOCc1ccccc1-c2ccccc2N</chem>	5 fialová ihned	žádná reakce
27	 <chem>CCNc1ccccc1-c2ccccc2</chem>	5 fialová ihned	5 fialová rychle
28	 <chem>Nc1ccccc1-c2ccccc2</chem>	5 červeno- fialová ihned	5 fialová rychle

I	II	III	IV
29	 <chem>OCC1=CC=C2C(=C1)C(=CC=C2)O</chem>	5 fialová ihned	žádná reakce
30	 <chem>Nc1ccc(O)cc2ccccc12</chem>	5 červená ihned	žádná reakce
31	 <chem>Nc1ccccc1-c2ccccc3ccccc23</chem>	2 růžová ihned	žádná reakce

I	II		III	IV
32	 <chem>CCOC1=CC=C(Nc2ccc3ccccc3cc2)C=C1</chem>		2 růžová ihned	žádná reakce
33	 <chem>CC1=CC=C(Nc2ccc3ccccc3cc2)C=C1</chem>		2 růžová ihned	žádná reakce
34	 <chem>NCCc1cccc2ccccc12</chem>		5 fialová ihned	5 fialová rychle

Příklad 35

V reakční nádobě se smísí 1,5 ml motorové nafty značkové 10 ppm tolylperikyseliny vzorce



se 3 kapkami roztoku 100 ppm dinatriumhydrogenfosfátu v plně soli zbavené vodě. Tato směs se protřepává intenzivně po dobu 20 sekund. Pak se nechají fáze oddělit. Horní olejovitá fáze je žlutá a kalná, dolní je stopově žlutá. Do této dvojfázové směsi se nyní opatrně přidají 2 kapky hmotnostně 1% vodného roztoku diazoniové soli získané reakcí 1-aminoantrachinonu s kyselinou sírovou.

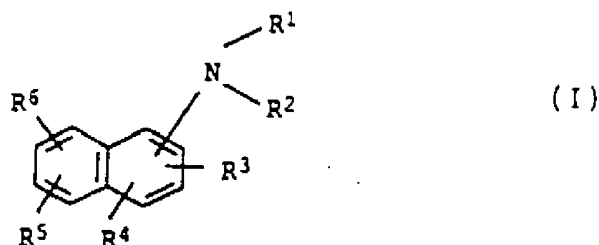
Důležité je přidávat roztok diazoniové soli tak, že se vytvoří celkem tři vrstvy. Reakční nádobou už by se po přidání roztoku diazoniové soli nemělo třepat. Na rozhraní fází mezi roztoky diazoniové soli a fosfátového pufru se pak vytvoří zřetelně viditelný černý prstenec. Provede-li se tatáž zkouška s neznačkováným topným olejem, zůstane vodná fáze nezbavená a černý prstenec není patrný.

Průmyslová využitelnost

Způsob důkazu naftylaminů, které jsou obsaženy jako značkovací látka v minerálních olejích; extrakcí naftylaminu zpracováním minerálního oleje vodným prostředím a kopulací naftylaminu ve vodné fázi s diazoniovou solí aromatického aminu za vzniku azobarviva. Minerálních olejů, jež tyto naftylaminy obsahují.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob důkazu přítomnosti naftylaminů obecného vzorce I



kde znamená

R^1 a R^2

na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku popřípadě substituovanou a popřípadě přerušenou jedním až třemi atomy kyslíku v etherovém podílu nebo jednou až třemi alkylaminoskupinami s 1 až 4 atomy uhlíku nebo znamená cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku, alkylovou skupinu se 3 až 18 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou fenylovou skupinu nebo R^1 a R^2 spolu dohromady s atomem dusíku, na který jsou vázány, mohou tvořit pětičlenný nebo šestičlenný nasycený heterocyklický zbytek, který vykazuje popřípadě další heteroatom a

R^3, R^4, R^5 a R^6

na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, skupinu benzylovou, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkanoylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkanoylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, benzoylaminoskupinu, skupinu hydroxysulfonylovou nebo skupinu obecného vzorce OL^1 , $COOL^1$, NL^1L^2 nebo $CONL^1L^2$, kde znamená L^1 a L^2 na sobě nezávisle vždy atom vodíku, případně substituovanou alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku, nebo popřípadě substituovanou fenylovou skupinu, nebo R^3 spolu s R^2 alkylenovou skupinu se 3 atomy uhlíku,

popřípadě substituovanou hydroxyskupinou, přičemž pokud jsou zbytky NR^1R^2 nebo NL^1L^2 v peri-poloze, mohou R^1 a L^1 spolu znamenat také isopropylidenovou skupinu,

v minerálních olejích v y z n a č u j í c í s e t í m , že se naftylamin obecného vzorce I extrahuje zpracováním minerálního oleje vodným prostředím a ve vodné fázi se popřípadě v přítomnosti pufru kopuluje s diazoniovou solí, která se odvozuje od aminu aminoantrachinonové řady, za vytvoření azobarviva.

2. Způsob důkazu přítomnosti naftylaminů podle nároku 1 obecného vzorce I, kde znamená

R^1 a R^2 na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 15 atomy uhlíku popřípadě substituovanou, která může být přerušena jedním až třemi atomy kyslíku v etherové skupině, cyklohexylovou skupinu, popřípadě substituovanou fenylovou skupinu nebo R^1 a R^2 spolu dohromady s atomem dusíku, na který jsou vázány, pětičlennou nebo šestičlennou nasycenou heterocyklickou skupinu, která může obsahovat další heteroatom a dvě ze skupin symbolu

R^3 , R^4 ,

R^5 a R^6 na sobě nezávisle vždy atom vodíku a další dva na sobě nezávisle atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxyskupinu, nitroskupinu, alkanoylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, benzoylaminoskupinu, nebo skupinu obecného vzorce NL^1L^2 kde L^1 a L^2 znamenají na sobě nezávisle vždy atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, kyanoskupinu nebo karboxylovou skupinu, přičemž jsou-li skupiny NR^1R^2 a NL^1L^2 v peri-poloze, mohou R^1 a L^1 spolu znamenat také skupinu isopropylidenovou,

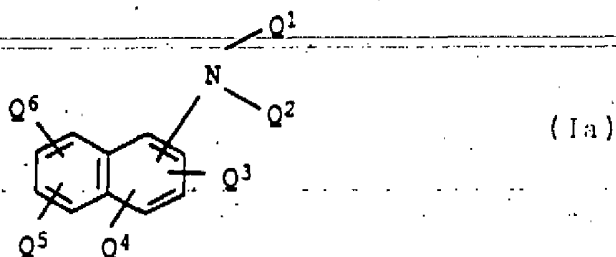
v minerálních olejích v y z n a č u j í c í s e t í m , že se naftylamin obecného vzorce I extrahuje zpracováním minerálního oleje vodným prostředím a ve vodné fázi se popřípadě v přítomnosti pufru kopuluje s diazoniovou solí, která se odvozuje od a-

minu aminoantrachinonové řady, za vytvoření azobarviva.

3. Způsob důkazu přítomnosti naftylaminů podle nároku 1 obecného vzorce I, kde znamená R^1 atom vodíku a R^2 alkylovou skupinu s 1 až 15 atomy uhlíku, která může být přerušena jedním až třemi atomy kyslíku v etherové skupině, nebo cyklohexylovou skupinu a jeden ze symbolů R^3 , R^4 , R^5 a R^6 znamená hydroxyskupinu nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a ostatní znamenají atom vodíku, v minerálních olejích, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se naftylamin obecného vzorce I extrahuje zpracováním minerálního oleje vodným prostředím a ve vodné fázi se popřípadě v přítomnosti pufru kopuluje s diazoniovou solí, která se odvozuje od aminu aminoantrachinonové řady, za vytvoření azobarviva.

4. Způsob podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m, že se naftylamin obecného vzorce I extrahuje zpracováním minerálního oleje vodným roztokem diazoniové soli, která se odvozuje od aminu aminoantrachinonové řady, a popřípadě v přítomnosti pufru se kopuluje s diazoniovou solí za vytvoření azobarviva.

5. Použití naftylaminů obecného vzorce Ia



kde znamená

Q^1 a Q^2

na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku popřípadně přerušenou jedním až třemi atomy kyslíku v etherové skupině, cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 3 až 18 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou fenyllovou skupinu nebo Q^1 a Q^2 spolu dohromady s atomem dusíku, na který jsou vázány.

mohou tvořit pětičlenný nebo šestičlenný nasycený heterocyklický zbytek, který má popřípadě jako další heteroatom atom kyslíku,

Q^3, Q^4, Q^5 a Q^6 na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, skupinu benzylovou, kyanoskupinu, nitroskupinu, alkanoylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkanoylaminoskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, benzoylaminoskupinu, skupinu hydroxysulfonylovou nebo skupinu obecného vzorce OZ^1 , $COOZ^1$, NZ^1Z^2 nebo $CONZ^1Z^2$, kde znamená Z^1 a Z^2 na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 8 atomy uhlíku, jež může být substituována hydroxyskupinou nebo fenylovou skupinou, cykloalkylovou skupinu s 5 až 7 atomy uhlíku, nebo popřípadě substituovanou fenylovou skupinu, nebo Q^3 spolu s Q^2 alkylenovou skupinu se 3 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou hydroxyskupinou, přičemž pokud jsou zbytky NQ^1Q^2 nebo NZ^1Z^2 v peri-poloze, mohou Q^1 a Z^1 spolu znamenat také isopropylidenovou skupinu

ke značení minerálních olejů.

6. Použití podle nároku 5 naftylaminů obecného vzorce Ia, kde znamená

Q^1 a Q^2 na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 15 atomy uhlíku popřípadě přerušenu jedním až třemi atomy kyslíku v etherové skupině, cyklohexylovou nebo popřípadě substituovanou fenylovou skupinu a dva ze symbolů

$Q^3, Q^4,$

Q^5 a Q^6 vždy atom vodíku a ostatní dva na sobě nezávisle vždy atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, alkokyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, hydroxyskupinu, nitroskupinu, kyanoskupinu nebo karboxylovou skupinu,

ke značení minerálních olejů.

7. Použití podle nároku 5 naftylaminů obecného vzorce Ia, kde

znamená Q^1 atom vodíku, Q^2 alkylovou skupinu s 1 až 15 atomy uhlíku popřípadě přerušenou jedním až třemi atomy kyslíku v etherové skupině nebo cyklohexylovou skupinu a jeden ze symbolů Q^3 , Q^4 , Q^5 a Q^6 hydroxyskupinu nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a ostatní atom vodíku, ke značení minerálních olejů.

8. Minerální olej, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje jeden nebo několik naftylaminů obecného vzorce Ia podle nároku 5 s výjimkou 1-aminonaftalenu nebo 2-aminonaftalenu.