

(11) Número de Publicação: **PT 1713811 E**

(51) Classificação Internacional:

C07D 487/22 (2007.10) **C09B 47/67** (2007.10)

C10L 1/00 (2007.10) **G01N 33/28** (2007.10)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2005.01.14	(73) Titular(es): BASF SE	
(30) Prioridade(s): 2004.01.23 DE 102004003791	67056 LUDWIGSHAFEN	DE
(43) Data de publicação do pedido: 2006.10.25	(72) Inventor(es): RUDIGER SENS	DE
(45) Data e BPI da concessão: 2008.10.01 210/2008	SOPHIA EBERT	DE
	THOMAS GESSNER	DE
	CHRISTOS VAMVAKARIS	DE
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA	
	RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **UTILIZAÇÃO DE FTALOCIANINAS COMO SUBSTÂNCIAS MARCADORAS PARA LÍQUIDOS**

(57) Resumo:

RESUMO
"UTILIZAÇÃO DE FTALOCIANINAS COMO SUBSTÂNCIAS MARCADORAS
PARA LÍQUIDOS"

A presente invenção refere-se à utilização de ftalocianinas especiais, que transportam substituintes no resíduo de esqueleto de ftalocianina ligados através de grupos metileno, como substâncias marcadoras para líquidos, especialmente óleos minerais, líquidos, especialmente de óleos minerais que contêm pelo menos uma ftalocianina deste tipo como substância marcadora, assim como a novas ftalocianinas especiais, que transportam substituintes no resíduo de esqueleto de ftalocianina ligados através de grupos metileno.

DESCRIÇÃO
"UTILIZAÇÃO DE FTALOCIANINAS COMO SUBSTÂNCIAS MARCADORAS
PARA LÍQUIDOS"

A presente invenção refere-se à utilização de ftalocianinas especiais, que transportam substituintes no resíduo de esqueleto de ftalocianina ligados através de grupos metileno, como substâncias marcadoras para líquidos, especialmente óleos minerais, líquidos, especialmente de óleos minerais que contêm pelo menos uma ftalocianina deste tipo como substância marcadora, assim como a novas ftalocianinas especiais, que transportam substituintes no resíduo de esqueleto de ftalocianina ligados através de grupos metileno.

O Documento EP 0 034 752 A2 descreve, entre outros, ftalocianinas que contêm grupos imidazolilmetilo, bem como a sua utilização como corantes de celulose resistentes em húmido.

São reveladas na Publicação de Patente Alemã 1 239 270 misturas de pigmentos de ftalocianinas estáveis à floculação e resistentes aos solventes, que contêm ftalocianino-metilenoaminas.

No Documento GB 2 328 184 A são descritas composições de pigmentos, tendo, entre outras, excelentes propriedades reológicas, que resultam da aditivação com derivados de pigmentos, que possuem como substituintes radicais cíclicos ligados através de grupos metileno.

O Documento JP 2001-201850 A descreve ftalocianinas de cobre, que estão substituídas por N-metil-1-piperidinil-

metilo ou por N-metil-4-morfolino-metilo, como corantes para materiais fotopolimerizáveis para o desenho de imagens.

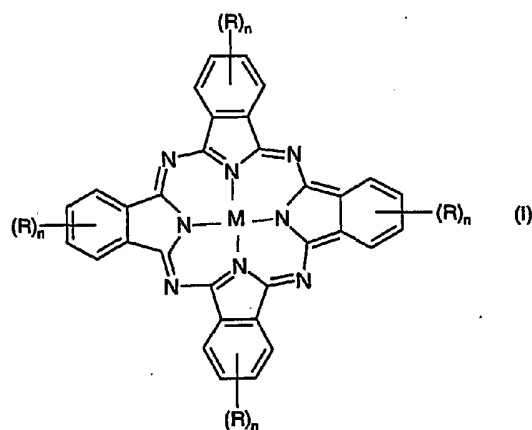
No entanto, não se pode deduzir de qualquer das publicações acima citadas a utilização das correspondentes ftalocianinas substituídas como substâncias marcadoras para líquidos, especialmente de óleos minerais.

No Documento WO 94/02570 A1, são também propostos como substâncias marcadoras para líquidos, especialmente de óleos minerais, além de outros compostos, derivados de ftalocianinas.

Além disso, no Documento WO 98/52950 A1 são descritas ftalocianinas como substâncias marcadoras para líquidos, especialmente de óleos minerais, as quais contêm como substituintes radicais heterocíclicos azotados saturados, com cinco ou seis membros, que estão ligados ao resíduo de esqueleto da ftalocianina através de um átomo de azoto do anel.

O problema da presente invenção consistia, portanto, em se colocarem à disposição ftalocianinas, que sejam caracterizadas não somente por uma boa solubilidade, mas também por uma estabilidade a longo prazo muito boa nos líquidos a marcar, especialmente óleos minerais.

Nesta conformidade foi descoberta a utilização, como substâncias marcadoras para líquidos, de ftalocianinas de fórmula I



em que na fórmula I

M representa duas vezes hidrogénio, duas vezes lítio, magnésio, zinco, cobre, níquel, VO, TiO, AlCl, AlOCOCH₃, AlOCOCF₃, SiCl₂ ou Si(OH)₂,

R representa grupos iguais ou diferentes entre si, escolhidos do grupo que consiste em -CH₂-N(-X¹-R¹)-(-X²-R²) e -CH₂-Het,

X¹, X² independentemente um do outro, representam um grupo carbonilo ou uma ligação química simples,

R¹ representa C₁-C₂₀-alquilo, que está eventualmente interrompido por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter,

representa C₅-C₇-cicloalquilo, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₂₀-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter,

representa um radical heterocíclico saturado, com cinco ou seis membros, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₂₀-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter,

representa C₆-C₁₀-arilo, que está eventualmente substituído por um ou mais substituintes halogéneo, ciano, nitro, hidroxil, amino, C₁-C₂₀-alquilo, que está eventualmente

interrompido por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₂₀-alcoxi, C₁-C₂₀-alquilamino ou C₁-C₂₀-dialquilamino, representa heteroarilo com 3 a 12 átomos de carbono, que está eventualmente substituído por um ou mais grupos C₁-C₂₀-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₂₀-alcoxi, C₁-C₂₀-alquilamino ou C₁-C₂₀-dialquilamino, representa C₆-C₁₀-aril-C₁-C₄-alquilo, que está eventualmente substituído no radical arilo por um ou mais grupos halogéneo, ciano, nitro, hidroxil, amino, grupos C₁-C₂₀-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₂₀-alcoxi, C₁-C₂₀-alquilamino ou C₁-C₂₀-dialquilamino,

ou

representa heteroaril-C₁-C₄-alquilo com 3 a 12 átomos de carbono no radical heteroarilo, estando este último eventualmente substituído por um ou mais grupos C₁-C₂₀-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₂₀-alcoxi, C₁-C₂₀-alquilamino ou C₁-C₂₀-dialquilamino,

R² representa hidrogénio ou, independentemente de R¹, tem o significado de R¹, em que, no caso de X² corresponder a um grupo carbonilo, R² não possui o significado de hidrogénio,

Het representa um radical heterocíclico saturado, com cinco, seis ou sete membros, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₂₀-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, e no qual, eventualmente, um grupo CH₂ está substituído por um grupo carbonilo,

ou

representa heteroarilo com 3 a 12 átomos de carbono, que está eventualmente substituído por um ou mais grupos C₁-

C₂₀-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, sendo a ligação do radical heterocíclico saturado ou do heteroarilo ao grupo CH₂ do radical -CH₂-Het realizada ou através de um heteroátomo apropriado, ou através de um átomo de carbono,

e

n independentemente uns dos outros, tem em cada caso valores de 0, 1, 2, 3 ou 4, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja de pelo menos 1.

Como grupo C₁-C₂₀-alquilo, que está eventualmente interrompido por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, podem mencionar-se, por exemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, t-pentilo, hexilo, 2-metilpentilo, heptilo, hepta-3-ilo, octilo, 2-etil-hexilo, isooctilo, nonilo, isononilo, decilo, isodecilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, 3,5,5,7-tetrametilnonilo, isotridecilo, (as designações isooctilo, isononilo, isodecilo e isotridecilo anteriores são designações correntes e derivam dos álcoois obtidos por oxo-síntese – ver a este respeito Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4.^a edição, Vol. 7, páginas 215 a 217, assim como o Vol. 11, páginas 435 e 436), tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosilo, metoximetilo, 2-etil-hexoximetilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 3-propoxi-etilo, 2-isopropoxi-etilo, 2-butoxietilo, 2- ou 3-metoxipropilo, 2- ou 3-etoxipropilo, 2- ou 3-propoxipropilo, 2- ou 3-butoxipropilo, 2- ou 4-metoxibutilo, 2- ou 4-etoxibutilo, 2- ou 4-propoxibutilo, 2- ou 4-butoxibutilo, 3,6-dioxa-heptilo, 3,6-dioxaoctilo, 4,8-dioxanonilo, 3,7-dioxaoctilo, 3,7-dioxanonilo, 4,7-dioxaoctilo, 4,7-dioxanonilo, 4,8-dioxadecilo, 3,6,8-trioxadecilo, 3,6,9-trioxaundecilo, 3,6,9,12-tetraoxatridecilo ou 3,6,9,12-tetraoxatetradecilo.

Como radicais C₅-C₇-cicloalquilo interessam ciclo-pentilo, ciclohexilo e cicloheptilo. Estes cicloalquilos estão eventualmente substituídos ainda por um ou mais grupos C₁-C₂₀-alquilo, especialmente até três grupos, podendo estes últimos estar ainda eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter. Os exemplos destes grupos C₁-C₂₀-alquilo eventualmente ainda interrompidos por átomos de oxigénio em função éter, já foram descritos anteriormente.

Os radicais heterocíclicos saturados com quatro ou cinco membros, que estão eventualmente substituídos por um ou vários grupos C₁-C₂₀-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, são derivados, por exemplo, de pirrolidina, 2- ou 3-metil-pirrolidina, 2,4-dimetil-3-etil-pirrolidina, pirazolidina, 2-, 3-, 4- ou 5-metilpirazolidina, imidazolidina, 2-, 3-, 4- ou 5-metilimidazolidina, oxazolidina, 2-, 4- ou 5-metil-oxazolidina, isoxazolidina, 3-, 4- ou 5-metilisoxazolidina, piperidina, 2-, 3- ou 4-metil- ou -etilpiperidina, 2,6-dimetilpiperidina, piperazina, 4-(C₁-C₄-alquil)-piperazina, como 4-metil- ou 4-etil-piperazina, morfolina, tiomorfolina ou tiomorfolino-S,S-dióxido. A terminologia "são derivados" é entendida neste caso no sentido de, a partir dos heterociclos anteriormente citados como exemplos, serem obtidos os radicais derivados por eliminação de um átomo de carbono ou, se existir, de um átomo de hidrogénio ligado a um heteroátomo. Por exemplo, são derivados de piperidina, nomeadamente, os radicais piperidino-1-ilo e piperidino-2-ilo por eliminação do átomo de hidrogénio ligado ao azoto ou a um átomo de carbono em posição 2.

Sempre que R¹ e R² correspondam a um radical heterocíclico saturado com cinco ou seis membros, eventualmente substituído, e tanto X¹ como também X²

assumam o significado de uma ligação química simples, a ligação ao átomo de azoto do grupo $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{X}^1-\text{R}^1)(-\text{X}^2-\text{R}^2)$ é realizada através de um átomo de carbono do radical heterocíclico com cinco ou seis membros.

Como C_6 - C_{10} -arilos mencionam-se especialmente fenilo e naftilo. Estes estão eventualmente substituídos por um ou mais halogéneos, como nomeadamente flúor, cloro ou bromo, ciano, nitro, hidroxí, amino, por C_1 - C_{20} -alquilo, que está eventualmente interrompido por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C_1 - C_{20} -alcoxi, C_1 - C_{20} -alquilamino ou C_1 - C_{20} -dialquilamino. Os correspondentes radicais C_1 - C_{20} -alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, ou os radicais C_1 - C_{20} -alquilo, que estão contidos nos grupos C_1 - C_{20} -alcoxi, C_1 - C_{20} -alquilamino ou C_1 - C_{20} -dialquilamino, já foram referidos anteriormente a título de exemplos.

Os radicais heteroarilo com 3 a 12 átomos de carbono, que estão eventualmente substituídos por um ou mais grupos C_1 - C_{20} -alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, ou por C_1 - C_{20} -alcoxi, C_1 - C_{20} -alquilamino ou C_1 - C_{20} -dialquilamino, são derivados, por exemplo, de pirrol, furano, tiofeno, pirazol, isoxazol, isotiazol, imidazol, 1H-1,2,3-triazol, 1H-1,2,4-triazol, piridina, pirazina, piridazina, 1H-azepina, 2H-azepina, oxazol, tiazol, 1,2,3-, 1,2,4- ou 1,3,4-oxadiazol, 1,2,3-, 1,2,4- ou 1,3,4-tiadiazol, assim como eventualmente os anéis condensados com anéis benzo ou dibenzo, como por exemplo, quinolina, isoquinolina, indol, benzo[b]furano (cumarona), benzo[b]tiofeno (tionafteno), carbazol, dibenzofurano, dibenzotiofeno, 1H-indazol, indoxazol, benzo[d]isotiazol, antranilo, benzimidazol, benzoxazol, benzotiazol, cinolina, ftalazina, quinazolina, quinoxalina ou fenazina. Os substituintes C_1 - C_{20} -alquilo,

que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, já foram mencionados anteriormente como exemplos.

Sempre que R^1 e R^2 correspondam a um heteroarilo eventualmente substituído e tanto X^1 como X^2 tenham o significado de uma ligação química simples, a ligação ao átomo de azoto do grupo $-\text{CH}_2-\text{N}(-X^1-R^1)(-X^2-R^2)$ é realizada através de um átomo de carbono do heteroarilo.

Como $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-aril-C}_1\text{-C}_4\text{-alquilo}$, que está eventualmente substituído no radical arilo por um ou mais grupos halogénico, ciano, nitro, hidroxil, amino, grupos $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alquilo}$, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alcoxi}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alquilamino}$ ou $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-dialquilamino}$, mencionam-se especialmente benzilo, feniletilo, 3-fenilpropilo e 4-fenilbutilo. Os correspondentes radicais $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alquilo}$, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, ou os radicais $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alquilo}$, que estão contidos nos grupos $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alcoxi}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alquilamino}$ ou $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-dialquilamino}$, já foram referidos anteriormente a título de exemplos.

Os heteroaril- $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alquilo}$ s com 3 a 12 átomos de carbono no radical heteroarilo, e em que este último está eventualmente substituído por um ou mais grupos $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alquilo}$, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alcoxi}$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alquilamino}$ ou $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-dialquilamino}$, são derivados, por exemplo, dos radicais heteroarilo já referidos mais acima, os quais estão ligados ao radical $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alquilo}$ ou através de um átomo de carbono, ou a um heteroátomo do heteroarilo apropriado para a ligação. Os correspondentes radicais $\text{C}_1\text{-C}_{20}\text{-alquilo}$, que estão eventualmente interrompidos por 1 a

4 átomos de oxigénio em função éter, ou os radicais C₁-C₂₀-alquilo, que estão contidos nos grupos C₁-C₂₀-alcoxi, C₁-C₂₀-alquilamino ou C₁-C₂₀-dialquilamino, já foram referidos anteriormente a título de exemplos.

Além dos radicais heterocíclicos saturados, com cinco ou seis membros, eventualmente substituídos, já mencionados anteriormente como exemplos, que são derivados dos correspondentes heterociclos com cinco ou seis membros, interessam geralmente para a variável Het, adicionalmente, como radicais de sete membros, aqueles que são derivados dos correspondentes heterociclos de sete membros. Referem-se como estes últimos, por exemplo, oxepano, tiepano e azepano. Além destes, interessam também radicais com cinco, seis ou sete membros, nos quais um grupo CH₂ está substituído por um grupo carbonilo. Estes últimos são especialmente radicais lactona ou lactame com cinco, seis ou sete membros.

A ligação do radical heterocíclico saturado ou do heteroarilo ao grupo CH₂ do radical -CH₂-Het é geralmente realizada ou através de um heteroátomo apropriado, ou através de um átomo de carbono.

No caso dos lactames acima mencionados, a ligação ao grupo CH₂ do radical -CH₂-Het é realizada preferivelmente através do átomo de azoto do anel.

São utilizadas preferivelmente ftalocianinas de fórmula I, nas quais M representa duas vezes hidrogénio, duas vezes lítio, magnésio, zinco, cobre, níquel, VO, TiO, AlCl, AlOCOCH₃, AlOCOCF₃, SiCl₂ ou Si(OH)₂, R representa grupos -CH₂-Het iguais ou diferentes entre si, e Het representa um radical heterocíclico saturado, com cinco, seis ou sete membros, o qual está eventualmente substituído

por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, e nos quais eventualmente um grupo CH₂ está substituído por um grupo carbonilo, ou corresponde a um heteroarilo com 3 a 5 átomos de carbono, o qual está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter.

São utilizadas especialmente de preferência ftalocianinas de fórmula I, nas quais M representa duas vezes hidrogénio, duas vezes lítio, magnésio, zinco, cobre, níquel, VO, TiO, AlCl, AlOCOCH₃, AlOCOCF₃, SiCl₂ ou Si(OH)₂, R representa grupos -CH₂-Het iguais ou diferentes entre si, e Het representa um radical heterocíclico saturado, com cinco, seis ou sete membros, o qual está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₄-alquilo e no qual eventualmente um grupo CH₂ está substituído por um grupo carbonilo, ou corresponde a um heteroarilo com 3 a 5 átomos de carbono, o qual está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₄-alquilo.

São utilizadas de forma especialmente vantajosa ftalocianinas de fórmula I, nas quais M representa duas vezes hidrogénio, R representa grupos -CH₂-Het iguais ou diferentes entre si, e Het representa um radical saturado contendo azoto, com cinco, seis ou sete membros, o qual está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₄-alquilo e no qual o grupo CH₂ adjacente ao átomo de azoto está substituído por um grupo carbonilo, ou corresponde a um heteroarilo com 3 a 5 átomos de carbono, que contém azoto, o qual está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₄-alquilo.

Em todas as definições preferidas acabadas de mencionar, nas ftalocianinas de fórmula I a ligação do radical heterocíclico saturado ou do heteroarilo ao grupo CH_2 do radical $-\text{CH}_2\text{-Het}$ é realizada ou através de um átomo de azoto apropriado, ou de um átomo de carbono; além disso, na fórmula I a variável n assume preferivelmente em cada caso, independentemente uns dos outros, os valores 0, 1 ou 2, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja de pelo menos 1.

Os radicais mencionados para Het no âmbito das definições preferidas anteriores já foram mencionados como exemplos nas enumerações feitas anteriormente.

Reveste-se de particular interesse a utilização de ftalocianinas de fórmula I nas quais M representa duas vezes hidrogénio, R representa grupos $-\text{CH}_2\text{-Het}$ iguais e Het corresponde a um radical γ -butirolactame, δ -valerolactame ou ε -caprolactame, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo e que está ligado ao grupo CH_2 do radical $-\text{CH}_2\text{-Het}$ através do átomo de azoto, em que n tem preferivelmente em cada caso, independentemente uns dos outros, os valores 0, 1 ou 2, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja de pelo menos 1.

São igualmente utilizadas com especial preferência as ftalocianinas de fórmula I, nas quais M representa duas vezes hidrogénio, duas vezes lítio, magnésio, zinco, cobre, níquel, VO , TiO , AlCl , AlOCOCH_3 , AlOCOCF_3 , SiCl_2 ou Si(OH)_2 , R representa grupos $-\text{CH}_2\text{-N}(-\text{X}^1\text{-R}^1)(-\text{X}^2\text{-R}^2)$ iguais ou diferentes entre si, X^1 , X^2 , independentemente um do outro, representam um grupo carbonilo ou uma ligação química simples, R^1 representa um grupo $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -alquilo, que está eventualmente interrompido por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, um grupo ciclohexilo, que está

eventualmente substituído por um grupo C₁-C₁₅-alquilo, que está eventualmente interrompido por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, representa um radical heterocíclico saturado, com cinco ou seis membros, que está eventualmente substituído por um grupo C₁-C₁₅-alquilo, que está eventualmente interrompido por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, representa um radical C₆-C₁₀-arilo, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₁₅-alcoxi, C₁-C₁₅-alquilamino ou C₁-C₁₅-dialquilamino, representa um heteroarilo com 3 a 5 átomos de carbono, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₁₅-alcoxi, C₁-C₁₅-alquilamino ou C₁-C₁₅-dialquilamino, um radical fenil-C₁-C₄-alquilo, que está eventualmente substituído no radical arilo por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₁₅-alcoxi, C₁-C₁₅-alquilamino ou C₁-C₁₅-dialquilamino, ou um radical heteroaril-C₁-C₄-alquilo com 3 a 5 átomos de carbono no radical heteroarilo, estando este último eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₁₅-alcoxi, C₁-C₁₅-alquilamino ou C₁-C₁₅-dialquilamino, e R² representa hidrogénio ou, independentemente de R¹, corresponde ao significado de R¹, em que, no caso de X² representar um grupo carbonilo, R² não possui o significado de hidrogénio.

São igualmente utilizadas especialmente de preferência as ftalocianinas de fórmula I, nas quais M representa duas vezes hidrogénio, R representa grupos -CH₂-N(-X¹-R¹)(-X²-R²) iguais ou diferentes entre si, X¹, X², independentemente um do outro, representam um grupo

carbonilo ou uma ligação química simples, R^1 representa um grupo C₁-C₁₅-alquilo, que está eventualmente interrompido por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, um grupo ciclohexilo, que está eventualmente substituído por um grupo C₁-C₁₅-alquilo, que está eventualmente interrompido por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, representa um radical heterocíclico saturado, com cinco ou seis membros, que está eventualmente substituído por um ou mais grupos C₁-C₁₅-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, representa um radical fenilo, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₁₅-alcoxi, C₁-C₁₅-alquilamino ou C₁-C₁₅-dialquil-amino, representa um radical fenil-C₁-C₄-alquilo, que está eventualmente substituído no radical arilo por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₁₅-alcoxi, C₁-C₁₅-alquilamino ou C₁-C₁₅-dialquilamino, e R^2 representa hidrogénio ou, independentemente de R^1 , corresponde ao significado de R^1 , em que, no caso de X^2 representar um grupo carbonilo, R^2 não possui o significado de hidrogénio.

Nas definições preferidas anteriormente mencionadas, a variável n assume preferivelmente, em cada caso e independentemente uns dos outros, os valores 0, 1 ou 2, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja pelo menos de 1.

Os radicais indicados para R^1 e R^2 no âmbito das definições preferidas anteriores, já foram mencionados como exemplos nas enumerações feitas anteriormente.

Os líquidos apropriados, que podem ser marcados, de acordo com a invenção, por meio das ftalocianinas de

fórmula I e das suas formas de realização preferidas, caracterizadas acima pormenorizadamente, são especialmente líquidos orgânicos, por exemplo, álcoois, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, s-butanol, pentanol, isopentanol, neopentanol ou hexanol, glicóis, como 1,2-etilenoglicol, 1,2- ou 1,3-propilenoglicol, 1,2-, 2,3- ou 1,4-butilenoglicol, di- ou trietilenoglicol, ou di- ou tripropilenoglicol, éteres como éter metil-t-butilico, éter 1,2-etilenoglicol-mono- ou dimetílico, éter 1,2-etilenoglicol-mono- ou dietílico, 3-metoxipropanol, 3-isopropoxipropanol, tetrahidrofurano ou dioxano, cetonas como acetona, metiletilcetona ou diacetona-álcool, ésteres, como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo ou acetato de butilo, hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, como pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, éter de petróleo, tolueno, xileno, etilbenzeno, tetralina, decalina, dimetilnaftalina, gasolina de ensaio, fracções de petróleo, como gasolina, querosene, gasóleo ou naftas, óleos naturais, como azeite, óleo de soja ou óleo de girassol, ou óleos naturais ou sintéticos para motores, hidráulicos ou de engrenagens, por exemplo, óleos de motores de veículos ou óleo de máquinas de costura, ou fluidos de travões.

As ftalocianinas de fórmula I e as suas formas de realização preferidas, mencionadas anteriormente, são utilizadas de forma especialmente vantajosa para a marcações de óleos minerais.

Em conformidade, são também objecto da presente invenção líquidos que contêm pelo menos uma ftalocianina de fórmula I, ou uma forma de realização preferida da mesma, como substância marcadora.

São reivindicados especialmente óleos minerais, que contêm pelo menos uma ftalocianina de fórmula I, ou uma forma de realização preferida da mesma, como substância marcadora.

As ftalocianinas de fórmula I também podem ser utilizadas como componentes de concentrados de aditivos (de ora em diante também designados por "pacote", de acordo com a respectiva terminologia corrente), os quais, além de um óleo veicular e de uma mistura de diversos aditivos de combustíveis, regra geral também contêm corantes, assim como, para uma marcação fiscal invisível ou uma marcação de harmonia com as especificações de fabricação, contêm ainda, adicionalmente, substâncias marcadoras. Estes "pacotes" permitem que diversas firmas fornecedoras de óleos minerais de um "Pool" possam dispor de óleos minerais não aditivados e possam conferir ao óleo mineral, por exemplo, durante o enchimento dos correspondentes recipientes de transporte, a aditivação, a coloração, bem como a marcação específicas da firma, apenas com o auxílio dos seus "pacotes" individuais.

Estes "pacotes" contêm então, como componentes, especialmente

- a) pelo menos uma ftalocianina de fórmula I, ou as suas formas de realização preferidas,
- b) pelo menos um óleo veicular,
- c) pelo menos um aditivo, escolhido do grupo que consiste em
detergentes,
dispersantes e
aditivos inibidores da soldagem das sedes de válvulas,
- d) assim como eventualmente outros aditivos e meios auxiliares.

São habitualmente utilizados como óleos veiculares líquidos viscosos, de ponto de ebulição elevado, e, especialmente, estáveis termicamente. Estes revestem as superfícies metálicas quentes, por exemplo, as válvulas de admissão, com uma película delgada e, desta forma, impedem ou retardam a formação e a deposição dos produtos de decomposição sobre as superfícies metálicas.

Os óleos veiculares que apresentam interesse como componente b) dos concentrados de aditivos de combustíveis e lubrificantes são, por exemplo, óleos veiculares minerais (óleos base), especialmente os da classe "Solvent Neutral (SN) 500 a 2000", óleos veiculares sintéticos à base de polímeros de olefinas com valores de $M_N = 400$ a 1800, sobretudo à base de polibuteno ou poliisobuteno (hidrogenados ou não hidrogenados), de poli-alfa-olefinas ou de poli(olefinas internas), assim como óleos veiculares sintéticos à base de álcoois de cadeia longa alcoxilados ou fenóis. Os produtos de adição de óxido de etileno, óxido de propileno e/ou óxido de butileno com álcoois polibutílicos ou poliisobuténicos, a utilizar como óleos veiculares, estão descritos, nomeadamente, na Publicação EP 277 345 A1, e outros álcoois polialquilénicos-polialcoxilatos, a utilizar, estão descritos no Documento WO 00/50543 A1. Podem indicar-se também como outros óleos veiculares a utilizar álcoois polialquilénicos-poliéter-aminas, que são apresentadas no Documento WO 00/61708.

Como é evidente, também podem apresentar interesse para utilização as misturas de diversos óleos veiculares, desde que sejam compatíveis entre si e com os restantes componentes do "pacote".

Os sistemas de admissão e de escape dos motores de combustão, mas também os sistemas de injeção para a

dosagem do combustível, são afectados cada vez mais por impurezas, que são originadas, por exemplo, por partículas de pó do ar e por resíduos de hidrocarbonetos não queimados da câmara de combustão.

Para a redução destas impurezas ou para se evitar a sua formação, são incorporados no combustível aditivos ("detergentes"), para a manutenção em estado limpo das válvulas e dos sistemas de exaustão ou de injeção. Os detergentes deste tipo são empregues geralmente em combinação com um ou vários óleos veiculares. Os óleos veiculares exercem uma "acção de lavagem" adicional, auxiliam e promovem frequentemente os detergentes na sua acção de limpeza e de manutenção da mesma, e podem, por conseguinte, contribuir para a redução das quantidades de detergentes necessárias.

Refira-se ainda, nestas circunstâncias, que muitas das substâncias habitualmente utilizadas como óleos veiculares manifestam uma acção complementar como detergentes e/ou dispersantes, pelo que, num caso destes, a proporção destes últimos pode ser reduzida. Os referidos óleos veiculares com acção detergente/dispersante são apresentados, nomeadamente, nas Publicações WO acabadas de mencionar.

O modo de actuação dos detergentes, dos dispersantes e dos aditivos impeditivos da soldagem das sedes de válvulas frequentemente não se conseguem diferenciar claramente uns dos outros, razão pela qual estes compostos são sumariamente apresentados como componente c). Os detergentes correntes que são utilizados nos "pacotes" são enumerados, por exemplo, nas Publicações WO 00/50543 A1 e WO 00/61708 A1 e compreendem:

poliisobutenoaminas, que podem ser obtidas, de acordo com a Patente EP-A 244 616, por hidroformilação de poliisobutenos

altamente reactivos e em seguida a aminação redutiva com amoníaco, monoaminas ou poliaminas, como dimetilenoamino-propilamina, etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina ou tetraetilenopentamina,

poli(iso)butenoaminas, que são obtidas por cloração de polibutenos ou de poli-isobutenos com duplas ligações predominantemente nas posições β e γ , e em seguida a aminação com amoníaco, monoaminas ou com as poliaminas acima mencionadas,

poli(iso)butenoaminas, que são obtidas por oxidação de duplas ligações em poli(iso)butenos com ar ou ozono, para se obterem compostos de carbonilo ou de carboxilo, e em seguida a aminação em condições redutoras (hidrogenantes), poli-isobutenoaminas, que são obtidas, de acordo com o Documento DE-A 196 20 262, a partir de poli-isobuteno-epóxidos, por reacção com aminas e as subseqüentes desidratação e redução dos aminoálcoois,

poli-isobutenoaminas, contendo eventualmente grupos hidroxilo, que são obtidas, de acordo com o Documento WO-A 97/03946, por reacção de poliisobutenos com um grau de polimerização médio $P = 5$ a 100 com óxidos de azoto ou misturas de óxidos de azoto e oxigénio e em seguida a hidrogenação destes produtos de reacção,

poli-isobutenoaminas, contendo grupos hidroxilo, que são obtidas, de acordo com a Patente EP-A 476 485, por reacção de poliisobuteno-epóxidos com amoníaco, monoaminas ou com as poliaminas mencionadas acima,

poliéter-aminas, que são obtidas por reacção de alcanóis em C_2 a C_{30} , alcanodióis em C_6 a C_{30} , mono- ou dialquilaminas em C_2 a C_{30} , alquilciclohexanóis em C_1 a C_{30} na parte alquilo, ou alquilfenóis em C_1 a C_{30} na parte alquilo, com 1 a 30 moles de óxido de etileno e/ou óxido de propileno e/ou óxido de butileno por cada grupo hidroxilo ou amino, e em seguida a aminação redutiva com amoníaco, monoaminas ou com as poliaminas mencionadas acima, assim como

"poliisobuteno-bases de Mannich", que são obtidas de acordo com a Patente EP-A 831 141, por reacção de fenóis substituídos por poli-isobuteno com aldeídos e monoaminas ou com as poliaminas mencionadas acima.

Outros detergentes e/ou aditivos impeditivos da soldagem das sedes de válvulas são apresentados, por exemplo, no Documento WO 00/47698 A1 e compreendem compostos que possuem pelo menos um radical de hidrocarboneto hidrófobo com um peso molecular médio em número (M_N) de 85 até 20 000 e pelo menos um grupo polar, e que são escolhidos entre:

- (i) grupos amonoamino ou poliamino tendo até 6 átomos de azoto, tendo pelo menos um átomo de azoto propriedades básicas,
- (ii) grupos nitro, eventualmente em combinação com grupos hidroxilo,
- (iii) grupos hidroxilo em combinação com grupos monoamino ou poliamino, tendo pelo menos um átomo de azoto propriedades básicas,
- (iv) grupos carboxilo ou os seus sais de metais alcalinos ou metais alcalinoterrosos,
- (v) grupos ácido sulfónico ou os seus sais de metais alcalinos ou metais alcalinoterrosos,
- (vi) grupos polioxi-C₁- a C₄-alquilenos, que são terminados por grupos hidroxilo, grupos monoamino ou poliamino, nos quais pelo menos um átomo de azoto tem propriedades básicas, ou por grupos carbamato,
- (vii) grupos ésteres carboxílicos,
- (viii) grupos derivados de anidrido de ácido succínico com grupos hidroxilo e/ou amino e/ou amido e/ou imido, e

- (ix) grupos produzidos por reacção de Mannich de grupos hidroxilo fenólicos com aldeídos e monoaminas ou poliaminas.

Os aditivos contendo grupos mono- ou poliamino (i) são preferivelmente polialceno-monoaminas ou polialceno-poliaminas à base de polipropeno ou de polibutenos ou poliisobutenos altamente reactivos (isto é, com duplas ligações predominantemente em posição terminal – na maioria nas posições β e γ) ou convencionais (isto é, com duplas ligações predominantemente em posição intermédia), com $M_N = 300$ até 5000. Os aditivos desta natureza, à base de poliisobutenos altamente reactivos, que podem ser preparados a partir do poliisobuteno, que pode conter até 20% em peso de unidades n-buteno, por hidroformilação e aaminação redutiva com amoníaco, monoaminas ou poliaminas, como dimetilaminopropilamina, etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina ou tetraetilenopentamina, são conhecidos especialmente do Documento EP 244 616 A2. Se, na preparação dos aditivos, se partir de polibuteno ou de poli-isobuteno com duplas ligações predominantemente em posição intermédia (maioritariamente nas posições β e γ), propõe-se a via de preparação por cloração e em seguida aaminação ou por oxidação da dupla ligação com ar ou ozono, com a obtenção do composto de carbonilo ou de carboxilo, e em seguida a aaminação em condições redutivas (hidroge-nantes). Para a aaminação podem ser utilizadas, neste caso, as mesmas aminas que foram indicadas acima para a aaminação redutiva do poliisobuteno altamente reactivo hidroformilado. Os aditivos correspondentes à base de polipropeno estão descritos especialmente no Documento WO 94/24231 A1.

Outros aditivos preferidos contendo grupos monoamino (i), são os produtos de hidrogenação dos produtos de reacção de poliisobutenos com um grau de polimerização

médio $P = 5$ a 100, com óxidos de azoto ou misturas de óxidos de azoto e oxigénio, que são descritos especialmente no Documento WO 97/03946 A1.

Outros aditivos preferidos contendo grupos monoamino (i), são os compostos obtidos a partir de epóxidos de poliisobutenos por reacção com aminas e em seguida uma desidratação e redução dos aminoálcoois, que são descritos especialmente no Documento DE 196 20 262 A1.

Os aditivos contendo grupos nitro, eventualmente em combinação com grupos hidroxilo (ii), são preferivelmente os produtos de reacção de poliisobutenos de grau de polimerização médio $P = 5$ a 100 ou 10 a 100 com óxidos de azoto ou misturas de óxidos de azoto e oxigénio, que estão descritos especialmente nos Documentos WO 96/03367 A1 e WO 96/03479 A1. Estes produtos de reacção representam, como regra, misturas de nitropoliisobutanos puros (por exemplo, α,β -dinitropoliisobutano) e hidroxí-nitro-poliisobutanos mistos (por exemplo, α -nitro- β -hidroxí-poliisobutano).

Os aditivos contendo grupos hidroxilo em combinação com grupos monoamino ou poliamino (iii), são especialmente os produtos de reacção de poliisobuteno-epóxidos, que se podem obter a partir de poliisobutenos, que preferivelmente possuem duplas ligações predominantemente em posição terminal, com $M_N = 300$ até 5000, com amoníaco, monoaminas ou poliaminas, que estão descritos especialmente no Documento EP 476 485 A1.

Os aditivos contendo grupos carboxilo ou os seus sais de metais alcalinos ou alcalinoterrosos (iv), são preferivelmente copolímeros de olefinas em C_2 a C_{40} com anidrido de ácido maleico com uma massa molar total de 500 até 20 000, cujos grupos carboxilo estão total ou

parcialmente reagidos aos sais de metais alcalinos ou alcalinoterrosos, e um resto remanescente de grupos carboxilo é submetido a reacção com álcoois ou aminas. Estes aditivos são conhecidos especialmente do Documento EP 307 815 A1. Os referidos aditivos servem principalmente para impedir a soldagem das sedes de válvulas e podem, como é descrito no Documento WO 87/01126 A1, ser utilizados vantajosamente em combinação com detergentes correntes, como poli(iso)butenoaminas ou poliéter-aminas.

Os aditivos contendo grupos de ácido sulfónico ou os seus sais de metais alcalinos ou alcalinoterrosos (v) são preferivelmente sais de metais alcalinos ou alcalinoterrosos de um sulfossuccinato de alquilo, que são descritos especialmente no Documento EP 639 632 A1. Os aditivos desta natureza servem principalmente para o impedimento da soldagem das sedes de válvulas e podem ser utilizados, com vantagem, em combinação com detergentes correntes, como poli(iso)buteno-aminas ou poliéter-aminas.

Os aditivos contendo grupos polioxi-C₁- a C₄-alquilenos (vi) são preferivelmente poliéteres ou poliéter-aminas, que podem ser obtidos por reacção de alcanóis em C₂ a C₆₀, alcanodióis em C₆ a C₃₀, mono- ou di-C₂-C₃₀-alquilaminas, C₁-C₃₀-alquilciclohexanóis ou C₁-C₃₀-alquilfenóis com 1 a 30 moles de óxido de etileno e/ou óxido de propileno e/ou óxido de butileno por grupo hidroxilo ou grupo amino, e, no caso das poliéter-aminas, por uma aminação redutiva subsequente com amoníaco, monoaminas ou poliaminas. Os referidos produtos estão descritos especialmente nos Documentos EP 310 875 A1, EP 356 725 A1, EP 700 985 A1 e US 4 877 416. No caso dos poliéteres, aqueles produtos também satisfazem as propriedades de óleos veiculares. Os exemplos destes casos são butoxilato de tridecanol ou isotridecanol, butoxilato de isononilfenol, assim como butoxilato e

propoxilato de poli-isobutenol, assim como os respectivos produtos de reacção com amoníaco.

Os aditivos contendo grupos éster carboxílico (vii) são preferivelmente ésteres de ácidos mono-, di- e tri-carboxílicos com alcanóis ou polióis de cadeias longas, especialmente os que têm uma viscosidade mínima de 2 mm²/s a 100°C, que são descritos especialmente no Documento DE 38 38 918 A1. Podem ser utilizados como ácidos mono-, di- e tri-carboxílicos ácidos alifáticos ou aromáticos, e como éster-álcoois ou polióis prestam-se sobretudo os compostos deste tipo com cadeias longas, por exemplo, com 6 a 24 átomos de carbono. Os representantes típicos dos ésteres são adipatos, ftalatos, isoftalatos, tereftalatos e trimelitatos de iso-octanol, isononanol, isodecanol e de iso-tridecanol. Os produtos este tipo também satisfazem as propriedades de óleos veiculares.

Os aditivos contendo grupos derivados de anidrido de ácido succínico com grupos hidroxil e/ou amino e/ou amido e/ou imido (viii) são preferivelmente os correspondentes derivados de anidrido do ácido poliisobutenil-succínico, que podem ser obtidos por reacção de poliisobutenos convencionais ou altamente reactivos com $M_N = 300$ a 5000 com anidrido de ácido maleico, por via térmica ou através de poliisobuteno clorado. Revestem-se de especial interesse neste caso derivados com poliaminas alifáticas, como etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina ou tetraetilenopentamina. Os aditivos desta natureza para gasolina estão descritos especialmente no Documento US 4 849 572.

Os aditivos contendo grupos produzidos por reacção de Mannich de grupos hidroxil fenólicos com aldeídos e monoaminas ou poliaminas (ix) são preferivelmente produtos

de reacção de fenóis substituídos por poliisobuteno com formaldeído e monoaminas ou poliaminas, como etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina ou dimetilaminopropilamina. Os fenóis substituídos por poliisobutenilo podem ser derivados de poliisobutenos convencionais ou altamente reactivos com $M_N = 300$ a 5000. As "bases de Mannich de poli-isobuteno" deste tipo encontram-se descritas especialmente no Documento EP 831 141 A1.

Para definições mais exactas dos aditivos mencionados individualmente faz-se aqui referência expressamente às publicações dos documentos do estado da técnica mencionados acima.

Os dispersantes, como componente c), são, por exemplo, imidas, amidas, ésteres e sais de amónio ou de metais alcalinos de anidridos de ácidos poliisobuteno-succínicos. Estes compostos têm utilização especial em óleos lubrificantes, mas também parcialmente como detergentes em composições de combustíveis.

Outros aditivos e substâncias auxiliares que podem eventualmente encontrar-se presentes como componente d) dos "pacotes", são:

solventes orgânicos, por exemplo, álcoois como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, s-butanol, pentanol, isopentanol, neopentanol ou hexanol, por exemplo, glicóis, como 1,2-etilenoglicol, 1,2- ou 1,3-propileno-glicol, 1,2-, 2,3- ou 1,4-butilenoglicol, di- ou trietilenoglicol, ou di- ou tripropilenoglicol, por exemplo, éteres, como éter metil-t-butílico, éter 1,2-etilenoglicol-mono- ou dimetílico, éter 1,2-etilenoglicol-mono- ou dietílico, 3-metoxi-propanol, 3-isopropoxipropanol, tetrahidrofurano ou dioxano, por exemplo, cetonas,

como acetona, metiletilcetona ou diacetona-álcool, por exemplo, ésteres, como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo ou acetato de butilo, por exemplo, lactames, como N-metilpirrolidona (NMP), por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, assim como as suas misturas, como pentano, hexano, heptano, octano, isooctano, éter de petróleo, tolueno, xileno, etilbenzeno, tetralina, decalina, dimetilnaftalina ou gasolina de ensaio, e por exemplo, fracções de petróleo, como gasolina, querosene, gasóleo ou naftas, inibidores de corrosão, por exemplo, à base de sais de amónio de ácidos carboxílicos orgânicos, com tendência para formação de filmes, ou de compostos aromáticos heterocíclicos na protecção de metais não ferrosos contra a corrosão, antioxidantes ou estabilizadores, por exemplo, à base de aminas, como p-fenilenodiamina, diciclohexilamina ou derivados das mesmas, ou de fenóis, como 2,4-di-t-butil-fenol ou ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilpropiónico, desemulsionantes, agentes antistáticos, metalocenos, como ferroceno ou metil-ciclopentadienil-manganês-tricarbonilo, melhoradores da lubricidade (aditivos de lubricidade), como determinados ácidos gordos, alcenilssuccinatos, bis-(hidroxialquil)-aminas gordas, hidroxiacetamida ou óleo de rícino, aminas para a redução do pH dos combustíveis, outras substâncias marcadoras, diferentes das ftalocianinas de fórmula I e das suas formas de realização preferidas, assim como corantes.

A concentração do componente a), isto é, da, pelo menos uma, ftalocianina de fórmula I ou das suas formas de

realização preferidas, nos "pacotes", é habitualmente escolhida num valor tal que, depois da adição do pacote ao óleo mineral, seja mantida neste a concentração da ou das substâncias marcadoras. As concentrações correntes das substâncias marcadoras no óleo mineral situam-se aproximadamente no intervalo de 0,01 até algumas dezenas de ppm em peso.

O componente b), isto é, o, pelo menos um, óleo veicular, encontra-se habitualmente presente no pacote numa concentração de 1 a 50% em peso, especialmente de 5 a 30% em peso, e o componente c), isto é, o, pelo menos um, detergente e/ou o, pelo menos um, dispersante, encontra-se habitualmente presente numa concentração de 25 a 90% em peso, especialmente de 30 a 80% em peso, referidas em cada caso à quantidade total dos componentes a) a c) e eventualmente d), perfazendo a soma das concentrações individuais dos componentes a) a c) e eventualmente d) 100% em peso.

Sempre que estejam presentes no pacote, como componente d), inibidores de corrosão, antioxidantes ou estabilizadores, desemulsionantes, agentes antistáticos, metalocenos, melhoradores de lubricidade e aminas para o abaixamento do pH do combustível, a sua concentração, somada, habitualmente não ultrapassa 10% em peso, referida à quantidade total do pacote (isto é, a quantidade total dos componentes a) a c) e eventualmente d)), situando-se a concentração dos inibidores de corrosão e desemulsinantes habitualmente no intervalo, para cada caso, de cerca de 0,01 a 0,5% em peso da quantidade total do pacote.

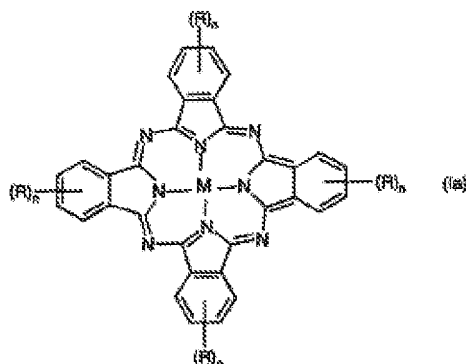
Sempre que, como componente d), se encontrem presentes solventes orgânicos no pacote, adicionalmente (isto é, já não incorporados conjuntamente com os outros componentes), a

sua concentração na totalidade habitualmente não ultrapassa os 20% em peso, referida à quantidade total do pacote. Regra geral, estes solventes são derivados de soluções de substâncias marcadoras e/ou corantes, que são adicionados ao pacote – em vez das substâncias marcadores e/ou corantes puros – tendo em vista uma capacidade de dosagem mais precisa.

Sempre que se encontrem presentes no pacote, como componente d), outras substâncias marcadoras diferentes das ftalocianinas de fórmula I ou das suas formas de realização preferidas, a sua concentração é referida igualmente ao teor que estas devem ter no óleo mineral, depois da adição do pacote. Isto é válido para o que foi dito para o componente a).

Sempre que se encontrem presentes corantes no pacote de acordo com a invenção, como componente d), habitualmente a sua concentração está compreendida aproximadamente entre 0,1 e 5% em peso, referida à quantidade total do pacote.

No âmbito da presente invenção são também reivindicadas ftalocianinas de fórmula Ia



nas quais M representa duas vezes hidrogénio, duas vezes lítio, magnésio, zinco, cobre, níquel, VO, TiO, AlCl, AlOCOCH₃, AlOCOCF₃, SiCl₂ ou Si(OH)₂, R representa grupos -CH₂-Het iguais ou diferentes entre si, e Het corresponde a um radical heterocíclico saturado, com cinco, seis ou sete membros, o qual está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₂₀-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, e no qual eventualmente um grupo CH₂ está substituído por um grupo carbonilo, realizando-se a ligação do radical heterocíclico saturado ao grupo CH₂ do radical -CH₂-Het ou através de um heteroátomo apropriado, ou de um átomo de carbono. A variável n toma em cada caso, independentemente uns dos outros, valores de 0, 1, 2, 3 ou 4, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja de pelo menos 1.

Nas ftalocianinas de fórmula I preferidas M representa duas vezes hidrogénio, duas vezes lítio, magnésio, zinco, cobre, níquel, VO, TiO, AlCl, AlOCOCH₃, AlOCOCF₃, SiCl₂ ou Si(OH)₂, R representa grupos -CH₂-Het iguais ou diferentes entre si, e Het representa um radical heterocíclico saturado, com cinco, seis ou sete membros, o qual está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, e no qual eventualmente um grupo CH₂ está substituído por um grupo carbonilo.

As ftalocianinas especialmente preferidas são aquelas em que, na fórmula Ia, M representa duas vezes hidrogénio, duas vezes lítio, magnésio, zinco, cobre, níquel, VO, TiO, AlCl, AlOCOCH₃, AlOCOCF₃, SiCl₂ ou Si(OH)₂, R representa grupos -CH₂-Het iguais ou diferentes entre si, e Het representa um radical heterocíclico saturado, com cinco, seis ou sete membros, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₄-alquilo, e no qual

eventualmente um grupo CH_2 está substituído por um grupo carbonilo.

Têm especial interesse ftalocianinas, nas quais, na fórmula Ia, M representa duas vezes hidrogénio, R representa grupos $-\text{CH}_2\text{-Het}$ iguais ou diferentes entre si, e Het representa um radical azotado saturado, com cinco, seis ou sete membros, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alquilo}$ e no qual o grupo CH_2 adjacente ao átomo de azoto está substituído por um grupo carbonilo.

Nas definições preferidas apresentadas acima, nas ftalocianinas de fórmula Ia a ligação do radical heterocíclico saturado ao grupo CH_2 do radical $-\text{CH}_2\text{-Het}$ é realizada ou através de um átomo de azoto apropriado, ou de um átomo de carbono; além disso, na fórmula Ia a variável n toma preferivelmente em cada caso, independentemente uns dos outros, valores de 0, 1 ou 2, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja de pelo menos 1.

Têm um interesse muito especial as ftalocianinas nas quais, na fórmula Ia, M representa duas vezes hidrogénio, R representa grupos $-\text{CH}_2\text{-Het}$ iguais, Het representa um radical γ -butirolactame, δ -valerolactame ou ϵ -caprolactame, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alquilo}$ e que está ligado ao grupo CH_2 do radical $-\text{CH}_2\text{-Het}$ através do átomo de azoto, e n tem em cada caso, independentemente uns dos outros, os valores 0, 1 ou 2, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja de pelo menos 1.

Importa esclarecer aqui que os valores da variável n se referem, em cada caso, a uma molécula individual dos compostos de fórmula I e Ia anteriormente descritos e que,

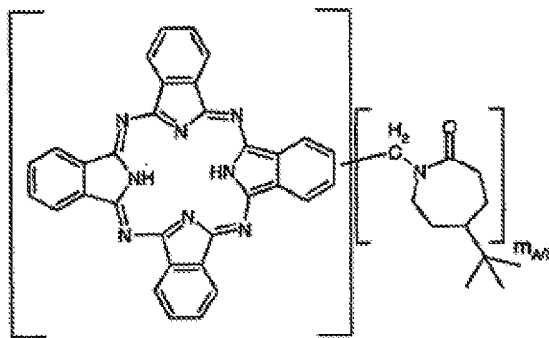
por consequência, são forçosamente números inteiros. Se, pelo contrário, se tratar de um conjunto de moléculas, como são habitualmente obtidas numa via de síntese, obtêm-se então valores racionais naturais estatísticos para o número médio dos radicais R ligados a cada anel benzeno do resíduo base da ftalocianina.

As ftalocianinas de fórmulas I e Ia podem ser obtidas a partir das ftalocianinas não substituídas por reacção com os correspondentes compostos hidroxí-metilados num ácido concentrado (método A), sendo os compostos hidroximetilados susceptíveis de obtenção por meio de processos conhecidos genericamente dos peritos na técnica. A preparação dos hidroximetil-lactames a partir dos lactames é descrita, por exemplo, nos Documentos US 4 769 454 e US 3 073 843.

Além disso, as ftalocianinas de fórmulas I e Ia podem, no entanto, ser também submetidas a reacção com compostos que contêm azoto, como amidas, lactames, imidazóis, etc., e paraformaldeído, na presença de ácidos, com obtenção das substâncias marcadoras pretendidas (método B).

O grau de substituição da ftalocianina e, conseqüentemente, a sua solubilidade, são controlados através das condições de reacção (temperatura, tempo de reacção, concentração, excesso do composto de hidroximetilo, etc.). O grau de substituição pode ser determinado, por exemplo, por espectroscopia de massa.

Ftalocianina 1:



O composto foi preparado de acordo com ambos os métodos A e B:

Método A:

Foram introduzidos inicialmente 100 g de ácido polifosfórico, a 40 até 45°C, incorporaram-se durante 20 minutos 5,14 g (0,010 moles) de ftalocianina isenta de metais, a mistura foi depois agitada durante 30 minutos e adicionarem-se, no decurso de 20 minutos, 8,0 g (0,040 moles) de 4-t-butil-N-hidroximetil-caprolactame. Agitou-se em seguida a 105°C durante 8 horas e depois deixou-se arrefecer até 50°C, antes de se diluir com 500 g de água gelada, e por fim filtrou-se por sucção. O resíduo húmido foi tomado em 600 ml de água e, com soda cáustica concentrada, ajustou-se a um valor de pH de 12,5. Agitou-se ainda durante 2 horas, isolou-se por filtração e secou-se em vácuo. O rendimento foi de 7 g. O valor médio de m_A na fórmula anteriormente apresentada era de 3 a 4.

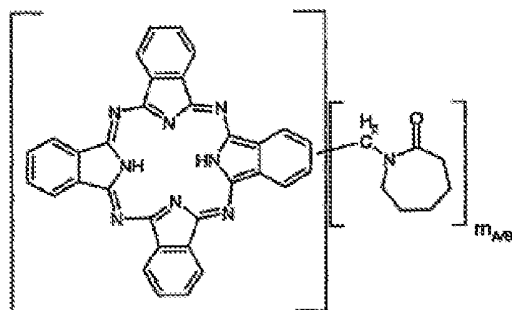
Método B:

Foram introduzidos inicialmente 100 g de ácido polifosfórico, a 40 até 45°C e incorporaram-se durante 20 minutos 5,14 g (0,010 moles) de ftalocianina isenta de metais e 2,2 g (0,075 moles) de paraformaldeído. Em seguida a mistura foi agitada a 50°C durante 4 horas e adicionaram-se-lhe 12,7 g (0,075 moles) de 4-t-butil-caprolactame.

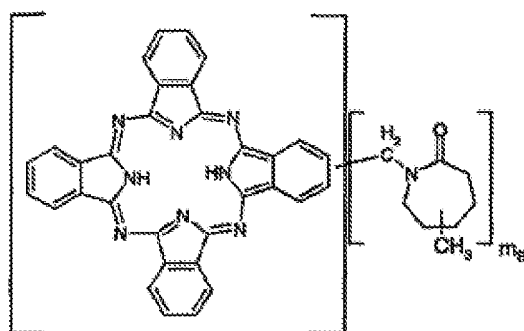
Agitou-se em seguida a 105°C durante 7,5 horas e depois deixou-se arrefecer até 50°C, antes de se diluir com 500 g de água gelada, e por fim filtrou-se por sucção. O resíduo húmido foi tomado em 600 ml de água e, com soda cáustica concentrada, ajustou-se a um valor de pH de 12,5. Agitou-se ainda durante 2 horas, isolou-se por filtração e secou-se em vácuo. O rendimento foi de 10 g. O valor médio para m_B na fórmula anteriormente apresentada era de cerca de 4.

De forma análoga foram preparadas as ftalocianinas 2 a 5 indicadas adiante:

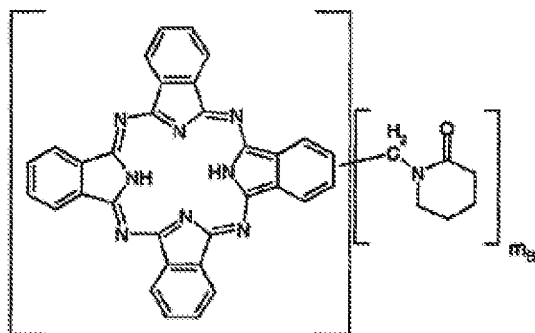
Ftalocianina 2 (preparada de acordo com os métodos A (m_A 3 a 4) e B (m_B aprox. 4)):



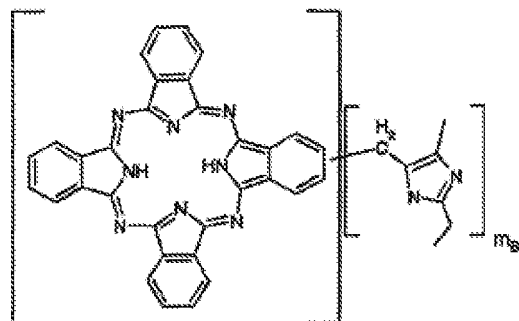
Ftalocianina 3 (preparada de acordo com o método B (m_B aprox. 4)):



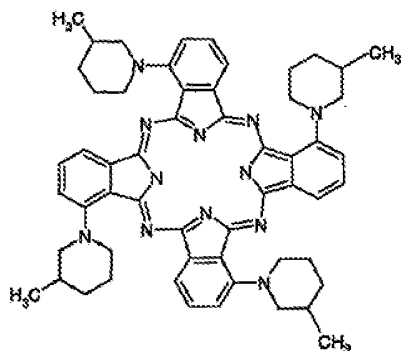
Ftalocianina 4 (preparada de acordo com o método B (m_B aprox. 4)):



Ftalocianina 5 (preparada de acordo com o método B (m_B aprox. 4)):



Ftalocianina 6 (de comparação; preparada de acordo com o exemplo 1 do Documento WO 98/52950 A1):



Estabilidade a longo prazo:

Foi investigada a estabilidade a longo prazo das ftalocianinas 1 e 2 e da ftalocianina 6 (de comparação) na presença de um detergente comercial para combustíveis do petróleo (poliisobutenoamina (PIBA); solução com teor de PIBA de 50% em peso). Para este efeito dissolveram-se 50 a 100 mg do respectivo composto em 50 mL de Shellsol AB ou, sempre que a solubilidade do composto em Shellsol AB não era satisfatória, diluiu-se primeiro com cerca de 5 mL de isopropanol ou N-metilpirrolidona e completou-se em seguida com Shellsol AB até 50 mL. Em seguida a solução foi filtrada através de um papel de filtro pregueado.

1 a 3 mL do filtrado foram completados com detergente até 10 mL (correspondente a uma concentração do respectivo composto de 0,01 a 0,08%) e mediu-se em cuvetes de 1 mm contra a correspondente referência não aditivada.

As amostras foram embaladas em ampolas de 10 mL, foram fechadas de forma estanque ao ar e foram conservadas a 50°C em banho-maria.

Os resultados são apresentados no quadro adiante. Em todas as medições foram corrigidos para a extinção inicial.

Comparação da estabilidade em armazenagem a 50°C, relativamente ao detergente

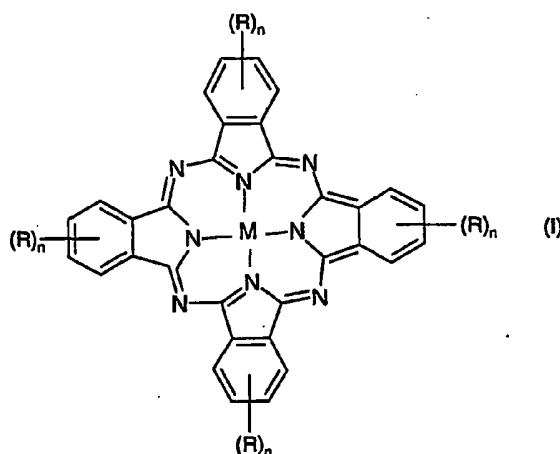
ftalocianina	tempo de armazenagem (h)	máximo de absorção (mm)	Extinção (corrigida)
6 (comparação)	0	768	1,00
	114		0,33
	161		0,20
	283		0,05
1	0	599	1,00
	16		0,98
	163		0,97
	474		0,95
	524		0,93
2	0	695	1,00
	114		0,89
	161		0,88
	283		0,78
	474		0,77
	668		0,81

Enquanto no caso da ftalocianina 6 (de comparação) a extinção corrigida após 283 horas tinha baixado para 5% do valor inicial, os valores para as ftalocianinas 1 e 2, depois de tempos de armazenagem nitidamente mais longos, de 524 ou 668 horas, permaneceram sempre acima de 93% e, respectivamente, 81% do valor inicial.

Lisboa, LISBOA, 15 de Outubro de 2008

REIVINDICAÇÕES

1. Utilização de ftalocianinas de fórmula I



como substâncias marcadoras para líquidos, em que na fórmula I

- M representa duas vezes hidrogénio, duas vezes lítio, magnésio, zinco, cobre, níquel, VO, TiO, AlCl, ALOCOCH₃, ALOCOCF₃, SiCl₂ ou Si(OH)₂,
- R representa grupos iguais ou diferentes entre si, escolhidos do grupo que consiste em -CH₂-N(-X¹-R¹)(-X²-R²) e -CH₂-Het,
- X¹, X² independentemente um do outro, representam um grupo carbonilo ou uma ligação química simples,
- R¹ representa C₁-C₂₀-alquilo, que está eventualmente interrompido por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter,
- C₅-C₇-cicloalquilo, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₂₀-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter,
- um radical heterocíclico saturado, com cinco ou seis membros, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₂₀-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter,

C₆-C₁₀-arilo, que está eventualmente substituído por um ou mais halogéneo, ciano, nitro, hidroxí, amino, C₁-C₂₀-alquilo, que está eventualmente interrompido por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₂₀-alcoxi, C₁-C₂₀-alquilamino ou C₁-C₂₀-dialquilamino,

heteroarilo com 3 a 12 átomos de carbono, que está eventualmente substituído por um ou mais grupos C₁-C₂₀-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₂₀-alcoxi, C₁-C₂₀-alquilamino ou C₁-C₂₀-dialquilamino,

C₆-C₁₀-aril-C₁-C₄-alquilo, que está eventualmente substituído no radical arilo por um ou mais grupos halogéneo, ciano, nitro, hidroxí, amino, C₁-C₂₀-alquilo, que está eventualmente interrompido por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₂₀-alcoxi, C₁-C₂₀-alquilamino ou C₁-C₂₀-dialquilamino,

ou

heteroaril-C₁-C₄-alquilo com 3 a 12 átomos de carbono no radical heteroarilo, estando este último eventualmente substituído por um ou mais grupos C₁-C₂₀-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₂₀-alcoxi, C₁-C₂₀-alquilamino ou C₁-C₂₀-dialquilamino,

R² representa hidrogénio ou, independentemente de R¹, tem o significado de R¹, em que, no caso de X² corresponder a um grupo carbonilo, R² não possui o significado de hidrogénio,

Het representa um radical heterocíclico saturado, com cinco, seis ou sete membros, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₂₀-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, e no qual, eventualmente, um grupo CH₂ está substituído por um grupo carbonilo,

ou

heteroarilo com 3 a 12 átomos de carbono, que está eventualmente substituído por um ou mais grupos C₁-C₂₀-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter,

sendo a ligação do radical heterocíclico saturado ou do heteroarilo ao grupo CH₂ do radical -CH₂-Het realizada ou através de um heteroátomo apropriado, ou através de um átomo de carbono,

e

n independentemente uns dos outros, tem em cada caso valores de 0, 1, 2, 3 ou 4, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja de pelo menos 1.

2. Utilização de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por, na fórmula I,

M representar duas vezes hidrogénio, duas vezes lítio, magnésio, zinco, cobre, níquel, VO, TiO, AlCl, AlOCOCH₃, AlOCOCH₃, SiCl₂ ou Si(OH)₂,

R representar grupos -CH₂-Het iguais ou diferentes entre si,

Het representar um radical heterocíclico saturado, com cinco, seis ou sete membros, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, e no qual eventualmente um grupo CH₂ está substituído por um grupo carbonilo,

ou

heteroarilo com 3 a 5 átomos de carbono, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter,

sendo a ligação do radical heterocíclico saturado ou do heteroarilo ao grupo CH₂ do radical -CH₂-Het realizada ou

através de um heteroátomo apropriado, ou através de um átomo de carbono,

e

n independentemente uns dos outros, tem em cada caso valores de 0, 1 ou 2, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja de pelo menos 1.

3. Utilização de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por, na fórmula I,

M representar duas vezes hidrogénio, duas vezes lítio, magnésio, zinco, cobre, níquel, VO, TiO, AlCl, AlOCOCH₃, AlOCOCF₃, SiCl₂ ou Si(OH)₂,

R representar grupos -CH₂-Het iguais ou diferentes entre si,

Het representar um radical heterocíclico saturado, com cinco, seis ou sete membros, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₄-alquilo e no qual eventualmente um grupo CH₂ está substituído por um grupo carbonilo,

ou

heteroarilo com 3 a 5 átomos de carbono, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₄-alquilo,

sendo a ligação do radical heterocíclico saturado ou do heteroarilo ao grupo CH₂ do radical -CH₂-Het realizada ou através de um heteroátomo apropriado, ou através de um átomo de carbono,

e

n independentemente uns dos outros, tem em cada caso valores de 0, 1 ou 2, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja de pelo menos 1.

4. Utilização de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por, na fórmula I,

M representar duas vezes hidrogénio,

R representar radicais $-\text{CH}_2\text{-Het}$ iguais ou diferentes entre si,

Het representar um radical saturado, contendo azoto, com cinco, seis ou sete membros, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alquilo}$ e no qual o grupo CH_2 adjacente ao átomo de azoto está substituído por um grupo carbonilo,

ou

heteroarilo com 3 a 5 átomos de carbono, que contém azoto, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alquilo}$,

sendo a ligação do radical heterocíclico saturado ou do heteroarilo ao grupo CH_2 do radical $-\text{CH}_2\text{-Het}$ realizada ou através de um heteroátomo apropriado, ou através de um átomo de carbono,

e

n independentemente uns dos outros, tem em cada caso valores de 0, 1 ou 2, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja de pelo menos 1.

5. Utilização de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por, na fórmula I,

M representar duas vezes hidrogénio,

R representar radicais $-\text{CH}_2\text{-Het}$ iguais,

Het representar um radical γ -butirolactame, δ -valerolactame ou ϵ -caprolactame, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos

C₁-C₄-alquilo e que está ligado ao grupo CH₂ do radical -CH₂-Het através do átomo de azoto,

e

n independentemente uns dos outros, tem em cada caso valores de 0, 1 ou 2, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja de pelo menos 1.

6. Utilização de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por, na fórmula I,

M representar duas vezes hidrogénio, duas vezes lítio, magnésio, zinco, cobre, níquel, VO, TiO, AlCl, AlOCOCH₃, AlOCOCF₃, SiCl₂ ou Si(OH)₂,

R representar grupos -CH₂-N(-X¹-R¹)(-X²-R²) iguais ou diferentes entre si,

X¹, X², independentemente um do outro, representarem um grupo carbonilo ou uma ligação química simples,

R¹ representar um grupo C₁-C₁₅-alquilo, que está eventualmente interrompido por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter,

ciclohexilo, que está eventualmente substituído por um ou mais grupos C₁-C₁₅-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter,

um radical heterocíclico saturado, com cinco ou seis membros, que está eventualmente substituído por um ou mais grupos C₁-C₁₅-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter,

C₆-C₁₀-arilo, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₁₅-alcoxi, C₁-C₁₅-alquilamino ou C₁-C₁₅-dialquilamino,

heteroarilo com 3 a 5 átomos de carbono, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₁₅-alcoxi, C₁-C₁₅-alquilamino ou C₁-C₁₅-dialquilamino,

fenil-C₁-C₄-alquilo, que está eventualmente substituído no radical arilo por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₁₅-alcoxi, C₁-C₁₅-alquilamino ou C₁-C₁₅-dialquilamino,

ou

heteroaril-C₁-C₄-alquilo com 3 a 5 átomos de carbono no radical heteroarilo, estando este último eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo que eventualmente estão interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₁₅-alcoxi, C₁-C₁₅-alquilamino ou C₁-C₁₅-dialquilamino,

R² representar hidrogénio ou, independentemente de R¹, ter o significado de R¹, em que, no caso de X² corresponder a um grupo carbonilo, R² não possui o significado de hidrogénio,

e

n independentemente uns dos outros, tem em cada caso valores de 0, 1 ou 2, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja de pelo menos 1.

7. Utilização de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por, na fórmula I,

M representar duas vezes hidrogénio,

R representar grupos -CH₂-N(-X¹-R¹)(-X²-R²) iguais ou diferentes entre si,

X¹, X², independentemente um do outro, representarem um grupo carbonilo ou uma ligação química simples,

R¹ representar C₁-C₁₅-alquilo, que eventualmente está interrompido por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter,

ciclohexilo, que está eventualmente substituído por um grupo C₁-C₁₅-alquilo, que eventualmente está interrompido por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter,

um radical heterocíclico saturado, com cinco ou seis membros, que está eventualmente substituído por um ou mais grupos C₁-C₁₅-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter,

fenilo, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter,

C₁-C₁₅-alcoxi, C₁-C₁₅-alquilamino ou C₁-C₁₅-dialquilamino,

ou

fenil-C₁-C₄-alquilo, que está eventualmente substituído no radical arilo por um ou vários grupos C₁-C₁₅-alquilo, que estão eventualmente interrompidos por 1 a 4 átomos de oxigénio em função éter, C₁-C₁₅-alcoxi, C₁-C₁₅-alquilamino ou C₁-C₁₅-dialquilamino,

R² representar hidrogénio ou, independentemente de R¹, ter o significado de R¹, em que, no caso de X² corresponder a um grupo carbonilo, R² não possui o significado de hidrogénio,

e

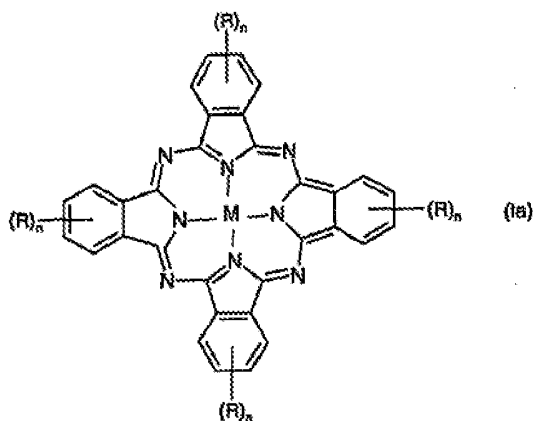
n independentemente uns dos outros, ter em cada caso valores de 0, 1 ou 2, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja de pelo menos 1.

8. Utilização de ftalocianinas de fórmula I, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 7, como substâncias marcadoras para óleos minerais.

9. Líquidos contendo pelo menos uma ftalocianina de fórmula I, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 7, como substância marcadora.

10. Óleos minerais, contendo pelo menos uma ftalocianina de fórmula I, de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 7, como substância marcadora.

11. Ftalocianina de fórmula Ia



em que, na fórmula Ia,

M representa duas vezes hidrogénio,

R representa grupos $-\text{CH}_2\text{-Het}$ iguais ou diferentes entre si,

Het representa um radical azotado saturado, com cinco, seis ou sete membros, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alquilo}$ e no qual o grupo CH_2 adjacente ao átomo de azoto está substituído por um grupo carbonilo,

sendo a ligação do radical heterocíclico saturado ou do heteroarilo ao grupo CH_2 do radical $-\text{CH}_2\text{-Het}$ realizada ou

através de um heteroátomo apropriado, ou através de um átomo de carbono,

e

n independentemente uns dos outros, tem em cada caso valores de 0, 1 ou 2, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja de pelo menos 1.

12. Ftalocianina de acordo com a reivindicação 11, na qual, na fórmula Ia,

M representa duas vezes hidrogénio,

R representa grupos $-\text{CH}_2\text{-Het}$ iguais,

Het representa um radical γ -butirolactame, δ -valerolactame ou ϵ -caprolactame, que está eventualmente substituído por um ou vários grupos $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo e que está ligado ao grupo CH_2 do radical $-\text{CH}_2\text{-Het}$ através do átomo de azoto,

e

n independentemente uns dos outros, tem em cada caso valores de 0, 1 ou 2, com a condição de que a soma dos quatro valores de n seja de pelo menos 1.

Lisboa, 15 de Outubro de 2008