

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 471**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/00** (2014.01)

**C07C 7/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2001 E 01966259 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 1421146**

54 Título: **Marcadores moleculares para sistemas de disolventes orgánicos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.05.2014**

73 Titular/es:

**UNITED COLOR MANUFACTURING, INC. (100.0%)  
630 NEWTOWN-YARDLEY ROAD, SUITE 205  
NEWTOWN, PA 18940, US**

72 Inventor/es:

**SMITH, MICHAEL, J.;  
DESAI, BHARAT y  
FREDERICO, JUSTIN, J.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 463 471 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Marcadores moleculares para sistemas de disolventes orgánicos

**Antecedentes de la invención**

5 En la presente invención se describen nuevas sustancias químicas cromogénicas como marcadores moleculares para disoluciones de disolventes orgánicos, especialmente productos petrolíferos. También se describe un método para sintetizar, detectar y cuantificar estas nuevas sustancias. Los métodos de detección proporcionan una técnica nueva y mejorada para detectar y cuantificar algunas sustancias marcadoras conocidas. Con la presente invención se revela el color o la fluorescencia en un sistema de una sola fase que contiene el producto petrolífero, sin necesidad de una etapa de extracción por separado.

10 En múltiples ocasiones se han propuesto como marcadores o identificadores, especialmente para combustibles derivados del petróleo, sustancias químicas que aceptan protones, que a una concentración de la disolución por debajo de aproximadamente 20 miligramos por litro confieren poco o ningún color a los disolventes orgánicos. El marcador se disuelve en el líquido que se quiere identificar y a continuación se detecta subsiguientemente realizando un sencillo ensayo físico o químico en el líquido marcado. A veces, las agencias gubernamentales emplean marcadores para asegurar que se ha pagado una tasa apropiada para clases particulares de combustible. 15 Las compañías petrolíferas también marcan sus productos para ayudar a identificar a quien diluya o altere sus productos. A menudo, estas compañías gastan grandes cantidades para asegurar que los productos petrolíferos de su marca satisfacen algunas especificaciones, por ejemplo, volatilidad y número de octanos, así como para proporcionar a sus productos petrolíferos paquetes de aditivos eficaces que contengan detergentes y otros componentes. Los consumidores confían en los nombres y denominación de la calidad de los productos para asegurarse de que el producto comprado tiene la calidad deseada. 20

Tradicionalmente, la presencia de estas sustancias se detecta, y opcionalmente se cuantifica, extrayendo el combustible con un disolución inmiscible acuosa o significativamente acuosa de una sustancia ácida, cuya naturaleza precisa puede variar según las características de la sustancia marcadora. El ácido reacciona con el compuesto básico para producir un catión fácilmente visible, más o menos intensamente coloreado, que se disuelve en la fase ácida acuosa. Esta técnica se ilustra en la descripción de la patente estadounidense N° 5.145.573. 25

La cantidad de sustancia marcadora en el extracto también puede medirse, por ejemplo, por espectrofotometría de absorción de luz visible, cuyo resultado se compara entonces con un patrón de referencia para determinar la concentración original del marcador básico en el combustible. A veces es necesario hacer extracciones repetidas, típicamente dos o tres, del combustible para recuperar todo el marcador presente originalmente con el fin de obtener una cuantificación total. Consecuentemente, también es relativamente sencillo eliminar el marcador del combustible marcado mediante esta reacción. Esto es una deficiencia de estas sustancias marcadoras básicas de la técnica anterior; es relativamente fácil eliminarlas de los combustibles por personas sin escrúpulos que pueden querer defraudar a las autoridades tributarias o a los consumidores individuales. Por ejemplo, la gasolina de bajo octanaje marcada puede ser blanqueada para eliminar el marcador permitiendo que el combustible se vuelva a vender como combustible de calidad superior, no marcado, de mayor precio. Alternativamente, de un combustible marcado #2, vendido libre de impuestos como combustible para calefacción doméstica o combustible agrícola, se puede eliminar el marcador con el fin de volverlo a vender al precio mucho mayor, con impuestos, del combustible diésel para vehículos. De este modo, las agencias legales de recaudación de impuestos se ven desprovistas de sus ganancias. 30 En los Estados Unidos dichas ganancias han aumentado en aproximadamente 2 mil millones de dólares desde la puesta a punto de un programa de marcado en 1.993. 35

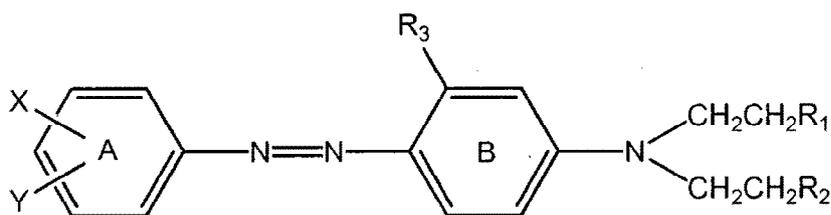
Adicionalmente, la fase separada extraída se clasifica como residuo peligroso y presenta problemas de eliminación de residuos segura y legal, especialmente cuando se realizan los exámenes "de campo". Además, el combustible que ha estado en contacto con ella puede estar húmedo de agua, haciendo que no sea adecuado devolverlo a su fuente original y presentando por lo tanto un problema adicional de eliminación de residuos. 45

Usando un agente revelador de la presente invención, especialmente disoluciones hidrocarbonadas o alcohólicas de un ácido orgánico fosfórico o sulfónico, el color o la fluorescencia indicativas del marcador puede hacerse total e instantáneamente visible y puede cuantificarse sin extracción del producto petrolífero.

La rapidez y certidumbre del procedimiento de ensayo es muy importante en el ensayo de campo para minimizar el retraso de los camiones y la incautación ilícita de los vehículos. El marcado isotópico también puede ser útil como procedimiento analítico secundario para confirmar, de forma independiente, los resultados ya obtenidos mediante el análisis cromogénico. 50

**Sumario de la invención**

La presente invención proporciona una composición de marcador que comprende una sustancia marcadora que es:



en la que cualquiera de los átomos de hidrógeno pueden reemplazarse por átomos de deuterio; el anillo A contiene de cero a dos sustituyentes, X e Y, donde X e Y son independientemente cualquier sustituyente que no confiera solubilidad significativa en agua a la molécula o son un grupo N-alquilsulfonamida;  $R_1$  y  $R_2$  son, independientemente uno de otro, hidrógeno, deuterio o un grupo hidroxilo sustituido; y  $R_3$  es un grupo alquilo, alcoxi o acilamino. También se incluyen composiciones que comprenden un producto petrolífero que forma una fase orgánica, la sustancia marcadora disuelta en el producto petrolífero y un ácido combinado con la sustancia marcadora y el producto petrolífero para revelar un color o fluorescencia detectables en la fase orgánica.

En la presente memoria se describen métodos para identificar un producto petrolífero que contiene un marcador que reacciona con un ácido, obteniendo en primer lugar una muestra del producto petrolífero que contiene un marcador que reacciona con un ácido, y añadiendo a continuación a dicha muestra un agente revelador que comprende un ácido o disolución no acuosa para formar una sola fase en la que el ácido y el marcador se combinan para revelar un color detectable.

#### Descripción de la invención

La presente invención proporciona nuevos marcadores o identificadores moleculares y agentes reveladores para usarlos con ellos. Los agentes reveladores también pueden ser utilizados con marcadores pre-existentes que reaccionan con un ácido. Los marcadores son esencialmente invisibles en productos petrolíferos líquidos al nivel eficaz de utilización, pero proporcionan un color y/o fluorescencia distintivos cuando se ponen en contacto con un agente revelador de la presente invención. El procedimiento de la presente invención para revelar el color o la fluorescencia es sencillo para realizarlo en ensayos de campo y los reactivos usados para revelar el color son fáciles de manipular y reciclar.

Con la presente invención, el procedimiento para detectar y cuantificar los marcadores que reaccionan con el ácido, en composiciones derivadas del petróleo, puede tener lugar directamente en el producto petrolífero sin extracción de una fase acuosa. Esta reacción se realiza preferiblemente con una disolución ácida orgánica no acuosa que sea miscible con dicho producto petrolífero. Esta combinación produce una indicación instantánea visual o, si se desea, instrumental, de la presencia de la sustancia marcadora. La concentración de marcador puede ser determinada de forma precisa mediante, por ejemplo, procedimientos espectrofotométricos estándar. El procedimiento de la presente invención es más rápido y más conveniente que el uso de extracciones ácidas acuosas para producir un resultado cuantitativo y con un periodo de tiempo prolongado para producir las separaciones de fase totales. El nuevo procedimiento también reduce los problemas potenciales de eliminación de residuos en el medioambiente ya que el producto marcado revelado puede devolverse a su origen; u opcionalmente, con la neutralización del revelador ácido con, por ejemplo, una amina alifática que sea miscible con dicho producto petrolífero. También permite el uso de sustancias marcadoras que reaccionan con un ácido que no se extraen fácilmente del producto petrolífero en condiciones acuosas ácidas.

Los reactivos reveladores de la presente invención se simbolizan generalmente mediante R-OH, donde el grupo -OH es parte de un resto ácido con un valor de pKa de 3,5 o menos y R es un resto ácido mono alquil- o aril-sulfónico o un ácido mono alquil- o dialquil-fosfórico.

Los ácidos preferidos para el revelado del marcador son aquellos que son totalmente miscibles con el producto petrolífero. Además, para el análisis cuantitativo de la sal que se revela por reacción con la sustancia marcadora, también debe ser completamente soluble en el combustible.

La elección final del ácido puede variar de un sistema a otro según los parámetros de solubilidad. Por ejemplo, las gasolinas de elevado octanaje contienen frecuentemente una cantidad esencial de hidrocarburos aromáticos que tiene buen poder de solvencia para la sustancia marcadora y el revelador. Inversamente, los combustibles de queroseno y los aceites lubricantes son de naturaleza esencialmente alifática y/o alicíclica y tienen comparativamente propiedades de solvencia pobres para muchas sustancias marcadoras y sus sales derivadas de la reacción con ácidos.

Aunque se pueden usar ácidos orgánicos sulfónicos como el ácido metanosulfónico, por motivos de miscibilidad son deseables ácidos con una función orgánica más compleja. Especialmente preferidos son los ácidos bencenosulfónicos alquilados superiores, en particular los ácidos bencenosulfónicos sustituidos con alquilo  $C_{10}$ - $C_{20}$  de los que el ácido docecilbencenosulfónico es el más conveniente de todos. Este compuesto se elabora

extensivamente como base de muchos detergentes para el lavado de la ropa y otros detergentes. La cadena dodecilo puede ser bien lineal o bien ramificada, se prefieren los compuestos lineales ya que se biodegradan más fácilmente, pero ambos son totalmente eficaces en la presente invención.

5 Como alternativa a los ácidos sulfónicos, también pueden usarse como reveladores o reactivos para la detección los mono- o di-alquil ésteres del ácido fosfórico. Muchos de estos compuestos están disponibles industrialmente y, como en el caso de los ácidos sulfónicos orgánicos, la elección final depende de la compatibilidad del combustible particular con el sistema que se va a analizar. Un compuesto que tiene un amplio rango de compatibilidad y que es especialmente preferido, es el di-(2-etilhexil)-éster del ácido fosfórico.

10 La cantidad de revelador que debe usarse en el procedimiento de detección es al menos un equivalente molar por mol de sustancia marcadora y preferiblemente un exceso de 2-5 veces. El revelador ácido se añade preferiblemente en forma de una disolución diluida en un hidrocarburo, alcohol o éter glicólico. La razón para ello es que la sustancia marcadora estará en una concentración de 100 mg/L o menos en el producto petrolífero y la cantidad molar del ácido revelador que debe usarse será muy pequeña y no adecuada para ser añadida como una sustancia sin diluir. Para un combustible de gasolina, se recomienda un disolvente bastante soluble, tal como tolueno, xileno, etanol o n-propanol. Para combustibles menos volátiles como el queroseno, se puede preferir 2-etilhexano o 1-dodecano debido a su mayor compatibilidad con este tipo de sistemas. Estos disolventes también son adecuados para usarlos con aceites y grasas lubricantes. En el último caso, la concentración del ácido dodecilsulfónico puede ser radicalmente aumentada debido a la presencia de otras bases, especialmente compuestos inorgánicos como hidróxido de litio, en las grasas. Generalmente hablando, la relación entre el ácido y la sustancia marcadora puede ser variada en un amplio rango de concentraciones para optimizar el revelado del marcador en diferentes sistemas. La concentración de ácido usado en el presente método es generalmente mucho menor que la de los extractantes/reveladores acuosos o alcohólicos acuosos especificados en la técnica anterior.

25 El nivel de actividad del ácido en la presente invención puede ser 0,05 molar o incluso menor. Esto contrasta con una concentración recomendada de 2,5-3,0 molar de ácido usada en los procedimientos de extracción. Consecuentemente, el reactivo revelador de la presente invención es menos corrosivo y potencialmente mucho menos peligroso de manipular que las recomendaciones de la técnica anterior, especialmente en las situaciones de ensayo de campo.

30 Los disolventes adecuados para el revelador ácido incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, glicoles y éteres glicólicos. Los alcoholes inferiores, tales como metanol, etanol y propanol son convenientes para este propósito, particularmente cuando el producto petrolífero es gasolina, pero los más preferidos son los hidrocarburos como tolueno o xileno. Para su uso con otros productos petrolíferos, por ejemplo para uso junto con combustibles diésel marcados, se prefiere un disolvente menos volátil. Generalmente, los hidrocarburos alifáticos y aromáticos superiores son particularmente válidos a este respecto y especialmente isooctano, dodecano y otros hidrocarburos alifáticos que presentan una combinación adecuada de propiedades, incluyendo un buen poder de solvencia y miscibilidad con los combustibles de petróleo, presión de vapor baja a temperatura ambiente, temperaturas de inflamabilidad elevadas y no mutagénesis. Esta combinación minimiza los peligros para la salud humana y el peligro de incendio.

40 La concentración de los ácidos en disolución de la presente invención puede ser variada en un amplio rango. Se prefiere que haya suficiente ácido para reaccionar con todo el marcador en la muestra de combustible. Por razones prácticas una disolución de aproximadamente 0-5-10%, preferiblemente aproximadamente 1%, de ácido en el disolvente se considera adecuada para objetivos comerciales. Por lo tanto, un disolvente tendrá generalmente aproximadamente 90-99% del revelador no acuoso.

45 Los reactivos reveladores de la presente invención pueden usarse, por ejemplo, tanto con las nuevas sustancias marcadoras de esta invención como con marcadores de la técnica anterior, tales como *Solvent Yellow 56* o *Solvent Yellow 124*.

Además, cuando se pretende que la sustancia marcadora se queme como parte de un combustible, es muy deseable limitar su composición a los átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno con el fin de evitar la emisión de posibles contaminantes atmosféricos, tales como óxidos de azufre y halogenuros de hidrógeno.

50 Los monoazo-compuestos marcadores de la invención pueden ser preparados por técnicas convencionales que implican bien la diazotización de una amina aromática primaria carbocíclica preferida seguido por acoplamiento azo a una N-arilaminobencenoamina o una N-arilnaftalenamina que esté libre para experimentar el acoplamiento azo en la posición 4 del núcleo aromático con respecto al sustituyente N-arilamino en la posición 1.

55 Por razones prácticas y económicas, las aminas primarias preferidas son anilina y sus derivados alquilados con anillo, especialmente la dodecilanilina. También son válidos los ésteres de los ácidos aminobenzoicos, siendo la función principal del agrupamiento éster la de aumentar la solubilidad de la sustancia marcadora en los disolventes hidrocarbonados, particularmente en los hidrocarburos alifáticos, naftalénicos y alicíclicos, que son los componentes principales de las gasolinas, diésel, combustibles para calefacción doméstica y aceites lubricantes y queroseno.

Alternativamente, los compuestos preferidos de la invención se pueden sintetizar mediante la diazotización de una 4-aminodifenilamina seguido por su acoplamiento azo a un fenol o un fenol sustituido. De especial valor como componentes de acoplamiento son los alquilfenoles en los que la elección apropiada de un grupo alquilo asegura que el compuesto resultante tenga buena solubilidad en los disolventes hidrocarbonados alifáticos, naftalénicos y alicíclicos mencionados anteriormente.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar el alcance de la invención, pero sin limitarlo.

#### *Ejemplo de referencia 1*

Un matraz de vidrio de un litro con agitación se carga con 50 g de hielo seguido por 28,1 g de ácido clorhídrico al 32%. Se añaden gota a gota 26,1 g de dodecilanilina en 50 mL de xileno mientras que se agita la mezcla a 0°C. A continuación se añaden 17,25 g de nitrito de sodio al 40% mientras que la temperatura se mantiene por debajo de 5°C. Después de un análisis positivo de sulfona mantenido durante diez minutos, se añade ácido sulfámico para eliminar el exceso de nitrito de sodio. Se vierten 16,9 g de difenilamina en 50 mL de xileno sobre la mezcla de reacción y se agita. El pH se ajusta a 3 por adición de formato de sodio. Después de que el acoplamiento sea completo, la mezcla de reacción se neutraliza con amoniaco y se deja reposar. Se elimina el agua y se evapora el disolvente para proporcionar 88,8% del producto bruto. 10 mg/L de la sustancia disueltos en xileno se vuelven de un color violeta brillante cuando reaccionan con ácido dodecibencenosulfónico, con un máximo de absorción a 561 nanometros (nm).

#### *Ejemplo de referencia 2*

Un matraz de vidrio de un litro con agitación se carga con 50 g de hielo seguido por 28,1 g de ácido clorhídrico al 32%. Se añaden gota a gota 26,1 g de dodecilanilina en 50 mL de xileno mientras que se agita la mezcla a 0°C. A continuación se añaden 17,25 g de nitrito de sodio al 40% mientras que la temperatura se mantiene por debajo de 5°C. Después de un análisis positivo de sulfona mantenido durante diez minutos, se añade ácido sulfámico para eliminar el exceso de nitrito de sodio. Se vierten 18,3 g de N-metildifenilamina en 50 mL de xileno sobre la mezcla de reacción y se agita. El pH se ajusta a 3 por adición de formato de sodio. Después de que el acoplamiento sea completo, la mezcla de reacción se neutraliza con amoniaco y se deja reposar. Este colorante es muy similar al del ejemplo 1, excepto que se revela a un violeta ligeramente más rojo con un máximo de absorción a 559 nm.

#### *Ejemplo de referencia 3*

Un matraz de vidrio de dos litros se carga con 12 mL de hidróxido de sodio al 45% y 200 mL de agua seguido por 20,6 g de di-secbutilfenol. El matraz se calienta a 70°C y a continuación se enfría a 50°C. Un matraz de un litro separado se carga con 200 mL de agua, 28,1 g de ácido clorhídrico al 32% y 18,4 g de base 4-aminodifenilamina seguido por calentamiento. Después de que la aminodifenilamina se transforma en su sal de hidrocloreuro, la mezcla se enfría hasta 10°C y se añaden 17,25 g de nitrito de sodio al 40%. La diazo-disolución de difenilamina se agita en la disolución de di-secbutilfenol manteniendo un pH por encima de 12. Después de que el acoplamiento sea completo, la disolución se acidifica hasta un pH de 3 por adición de ácido acético. A continuación, el pH de la disolución heterogénea se ajusta a 6,5. Se elimina el agua y se evapora el disolvente para proporcionar 93,0% del producto bruto. Una disolución de 10 mg/L del producto se volvió de un color azul rojizo con un máximo de absorción a 588 nm cuando se hizo reaccionar con ácido di-2-etilhexilfosfórico.

<b>Ejemplo N°</b>	<b>Diazo-componente</b>	<b>Componente de acoplamiento</b>	<b>Apariencia visual protonado</b>	<b>Máximo de absorción (nm)</b>
4	Dodecilanilina	1-Fenilaminonaftaleno	Azul	616
5	Dodecilanilina	3-Metildifenilamina	Violeta	559
6	2-aminobutilbenzoato	Difenilamina	Rojo	543
7	4-aminobutilbenzoato	Difenilamina	Rojo azulado	549
8	4-aminodifenilamina	4-nonilfenol	Azul violáceo	599

Además de los nuevos azoderivados marcadores mencionados anteriormente, otros compuestos orgánicos básicos recomendados en la técnica anterior como marcadores de combustibles también pueden ser detectados y cuantificados de forma útil mediante la técnica de la invención, incluso aunque previamente se hayan recomendado para detección, etc. por extracción con reactivos protogénicos acuosos o significativamente acuosos. De especial interés son las bases de triarilmetano xanteno azina y otros colorantes relacionados, generalmente incoloros o débilmente coloreados. Estas bases se protonan para formar oxonio, amonio y carbocationes intensamente coloreados. Las sustancias fácilmente disponibles incluyen triarilmetano carbinoles como la base violeta de metilo, triarilmetano lactonas como la lactona de cristal violeta y la base Rhodamina B y aminas como las bases *Victoria Blue* y *Nile Red A*. Estos compuestos presentes a concentraciones de 0,1 a 200 mg/L en disolventes orgánicos, pero preferiblemente de 1 a 20 mg/L, pueden hacerse reaccionar con ácidos no acuosos o disoluciones esencialmente no acuosas de los mismos para producir cationes intensamente coloreados que absorben la luz en el espectro visible a

longitudes de onda bien separadas de aquellas que pueden producir que un combustible o aceite lubricante tengan un color visual amarillo a marrón. En el caso de combustibles muy oscuros, etc. la cuantificación de la sustancia marcadora puede mejorarse procesando el espectro de absorción lineal mediante una técnica de derivada, especialmente de segunda derivada.

#### 5 *Ejemplo de referencia 9*

Una alícuota de una disolución diluida de base Rhodamina B, *C.I. Solvent Red 49*, en fenol glicol éter, se añade a un aceite de lámpara agua blanca #1 para producir una disolución incolora de 2 mg/L de base Rhodamina B. 100 mL del combustible tienen añadidos 10 mL de una disolución al 1% de ácido dodecibencenosulfónico de grado técnico en dodecano. Se produce un color rosa fluorescente intenso inmediato con un máximo de absorción de 545 nanómetros (nm) y un máximo de emisión a 565 nm. Una concentración desconocida de base Rhodamina B en un combustible puede ser cuantificada por comparación con un patrón de referencia calibrado. Si solo hay presente una baja concentración de Rhodamina B, o si el combustible tiene un color de fondo elevado, la detección y la cuantificación se pueden obtener más fácilmente por espectrofluorometría que por espectrofotometría.

#### *Ejemplo de referencia 10*

15 A un litro de gasolina sin plomo se le añaden 10 mL de una disolución al 0,1% de base de violeta de metilo, disuelta en etanol desnaturalizado. Esto lo marca con la base colorante a una concentración de 10 mg/L. Se mezclan bien 100 mL de la gasolina marcada con 900 mL de una gasolina de calidad superior sin marcar. 100 mL de esta mezcla tienen por tanto añadidos 10 mL de una disolución al 1% de ácido dietilhexilfosfórico en xileno. Se revela un color violeta inmediato y puede ser cuantificado por espectrofotometría para confirmar una concentración de 1 mg/L de 20 marcador en la gasolina diluida. Si se añade 1 mL de N, N-dimetiletanolamina a la gasolina revelada de color violeta, el color desaparece y el combustible recupera su apariencia previa.

#### *Ejemplo de referencia 11*

Se repite el procedimiento descrito en el ejemplo A, excepto que se sustituye una disolución al 1% de ácido 1,1,1-tricloroacético con el ácido di-2-etilhexilfosfórico. Se obtiene idéntica calificación de la sustancia marcadora violeta de metilo.

#### *Ejemplo de referencia 12*

Un litro del aceite de calefacción doméstica #2, ya coloreado a una concentración de 26 mg/L con líquido rojo BNM de Unisol®, de acuerdo con las regulaciones de la IRS de Estados Unidos, se marca con base *Victoria Blue B* con una concentración de 5 mg/L. A 100 mL del aceite de calefacción marcado se le añaden 10 mL de una disolución al 1% de ácido dodecibencenosulfónico en 2-etilhexanol. El combustible pasa inmediatamente de tener apariencia roja a púrpura. Si una muestra del combustible revelado se pasa por un espectrofotómetro de absorción se pueden medir las concentraciones relativas de rojo y azul.

#### *Ejemplo de referencia 13*

35 Si la base *Victoria Blue B* indicada en el ejemplo C se reemplaza por la misma concentración del azocompuesto sintetizado según el ejemplo 1, se obtiene una cuantificación similar del colorante rojo y del marcador.

#### *Ejemplo de referencia 14*

40 A 100 mL de aceite de calefacción doméstica coloreado con 4 mg/L de *C.I. Solvent Red 164* y 11 mg/L de *C.I. Solvent Yellow 124*, de acuerdo con las regulaciones de la Provincia de Ontario, Canadá, se le añaden 10 mL de disolución al 1% de ácido dodecibencenosulfónico. La apariencia del combustible cambia inmediatamente de un naranja débilmente rojizo a un tono rojo más intenso, debido a la conversión de la base *Solvent Yellow 124* a un catión rojo magenta. Si una muestra del combustible revelado se pasa por un espectrofotómetro de absorción y los resultados se procesan mediante una segunda derivada o componentes múltiples, se puede cuantificar la concentración de *Solvent Red 164* y de *Solvent Yellow 124* en el combustible original. Este procedimiento de 45 detección es mucho más rápido y más conveniente que la técnica existente que implica 2 ó 3 extracciones consecutivas de la muestra de combustible con ácido clorhídrico acuoso, ya que después de separar individualmente cada extracto deben combinarse y después probablemente filtrarse para eliminar las gotas de combustible arrastradas, antes de analizarlas espectrofotométricamente.

#### *Ejemplo de referencia 15*

50 Se sintetizó una muestra de un marcador de combustible propuesto según el ejemplo 6 del documento WO 99/67346 mediante acoplamiento azo de la dodecilanilina diazotizada con N,N-dietil-m-toluidina. El procedimiento para detectar la sustancia marcadora implica la extracción del combustible que la contiene con una mezcla a partes iguales en volumen de ácido clorhídrico acuoso 10N y alcohol etílico. La misma sustancia marcadora puede detectarse con riesgos de manipulación menores y más convenientemente haciéndola reaccionar con una disolución anhidra de ácido dodecibencenosulfónico como se ha descrito en el ejemplo 10 anterior.

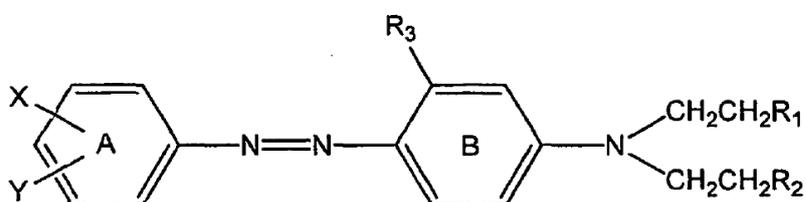
*Ejemplo de referencia 16*

Se realizó el acoplamiento azo de la anilina diazotizada con el éster del ácido butírico con N-fenil-N-etiletanolamina como en el ejemplo 2 de la patente estadounidense N° 5.737.871 para producir el marcador de combustible propuesto. Según la reivindicación 6 de la misma patente, la presencia de la sustancia en el combustible se detecta por extracción con una disolución ácida acuosa. La sustancia también se puede hacer reaccionar directamente en el combustible con un ácido anhídrico en la presente invención para detectarlo instantáneamente y cuantificarlo. Esto es más conveniente, necesita menos tiempo y es menos peligroso que la extracción con ácido acuoso.

*Ejemplo de referencia 17*

Una muestra de 4-amino-N-2'-etilhexilbenceno sulfonamida se diazotizó y se realizó el acoplamiento azo con N,N-dietilanilina. El producto es un sólido cristalino amarillo fácilmente soluble en la mayoría de los hidrocarburos. Una disolución de 10 mg/L en gasolina no coloreada se reveló con un tono rojo claro después de la reacción con una disolución diluida de ácido dodecibencenosulfónico.

Los marcadores útiles en la presente invención se representan por la siguiente fórmula:

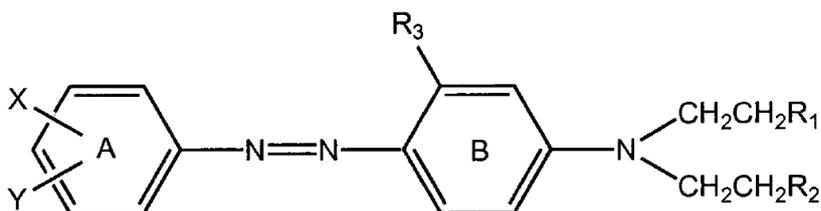


en la que cualquiera de los átomos de hidrógeno de la molécula simbolizada anteriormente puede ser reemplazado por átomos de deuterio. El anillo A puede contener de cero a dos sustituyentes, X e Y, que representan cualquier agrupamiento que no confiera solubilidad significativa en agua a la molécula. X e Y pueden ser, por ejemplo, (independientemente uno de otro), átomos de halógeno, grupos nitro, más preferiblemente grupos alquilo y alcoxi o los ésteres o amidas de grupos de ácido carboxílico. También son útiles los grupos N-alquilsulfonamida; R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser átomos de hidrógeno o deuterio o un grupo hidroxilo sustituido, especialmente un grupo que forme parte de una función éster derivada de un ácido alquilcarboxílico o parte de una función real derivada de una reacción con un alquil vinil éter. R<sub>3</sub> es un grupo alquilo, alcoxi o acilamino.

En otro modo de realización, los marcadores de la presente invención pueden ser añadidos a productos petrolíferos que también contienen un colorante. La sustancia marcadora puede ser revelada en una muestra del producto petrolífero con un ácido, como se ha descrito anteriormente, sin la etapa separada de extracción. En otras palabras, la presencia de un colorante no interfiere con el revelado y la detección de una sustancia marcadora según la presente invención. Los colorantes que pueden ser usados además de las sustancias marcadoras, incluyen el C.I. Solvent Red 23 y sus homólogos de anillo alquilado también pueden usarse en la presente invención. Los homólogos de anillo alquilado del C.I. Solvent Red 23 incluyen C.I. Solvent Red 24, 25, 26, 27, 164 y 164:1. El C.I. Solvent Yellow 124 también puede ser usado en la presente invención.

## REIVINDICACIONES

1.- Una composición de marcador que comprende una sustancia marcadora que es:



5 en la que cualquiera de los átomos de hidrógeno puede reemplazarse por átomos de deuterio; el anillo A contiene de cero a dos sustituyentes, X e Y, donde X e Y son independientemente cualquier sustituyente que no confiere solubilidad significativa en agua a la molécula o son un grupo N-alquil-sulfonamida; R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son, independientemente uno de otro, hidrógeno, deuterio o un grupo hidroxil sustituido; y R<sub>3</sub> es un grupo alquilo, alcoxi o acilamino.

2.- Una composición según la reivindicación 1, en la que los sustituyentes en dichos grupos hidroxil sustituidos forman parte de una estructura de acetal obtenida mediante la reacción de dicho grupo con un alquil vinil éter.

10 3.- Una composición según la reivindicación 1, en la que los sustituyentes en dichos grupos hidroxil sustituidos forman parte de una estructura de éster obtenida mediante la reacción de dicho grupo con un ácido alquilcarboxílico, su halogenuro o anhídrido.

4.- Una composición según la reivindicación 2, en la que el alquil vinil éter es isobutil vinil éter y dicha sustancia es el *C.I. Solvent Yellow 124*.

15 5.- Una composición según la reivindicación 1, en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son átomos de hidrógeno.

6.- Una composición según la reivindicación 1, en la que uno o más de los átomos de hidrógeno se reemplazan por un átomo de deuterio.

7.- Una composición que comprende:

a) un producto petrolífero que forma una fase orgánica; y

20 b) la sustancia marcadora según la reivindicación 1 disuelta en dicho producto petrolífero.

8.- La composición según la reivindicación 7, que comprende un ácido orgánico combinado con dicha sustancia marcadora y producto petrolífero para revelar un color o fluorescencia detectables en dicha fase orgánica.

9.- Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como marcador para un producto petrolífero.