

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 306**

51 Int. Cl.:

C10L 1/16 (2006.01)

C10L 1/18 (2006.01)

G01N 33/28 (2006.01)

C10L 1/00 (2006.01)

C10M 171/00 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

C10L 1/04 (2006.01)

C10L 1/185 (2006.01)

C10M 127/04 (2006.01)

C10M 129/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2011 E 11165058 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014 EP 2390304**

54 Título: **Compuestos marcadores para hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites**

30 Prioridad:

27.05.2010 US 348777 P

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

05.12.2014

73 Titular/es:

**ANGUS CHEMICAL COMPANY (100.0%)
1500 E. Lake Cook Road
Buffalo Grove, IL 60089, US**

72 Inventor/es:

**GREEN, GEORGE DAVID y
SWEDO, RAYMOND JOHN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 524 306 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

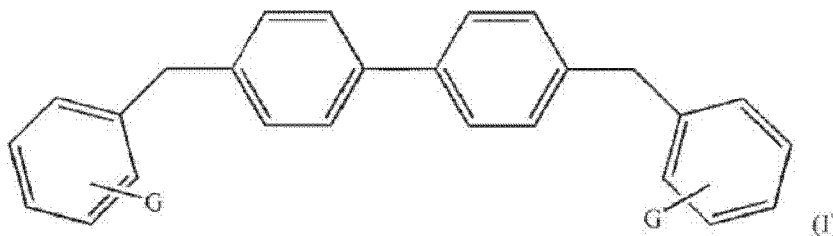
Compuestos marcadores para hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites

Esta invención se refiere a compuestos útiles como marcadores químicos para hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.

- 5 El marcaje de hidrocarburos de petróleo y otros combustibles y aceites con varias clases de marcadores químicos es bien conocido en la técnica. Se han usado diversos compuestos para este propósito, así como numerosas técnicas para la detección de los marcadores, por ejemplo, espectroscopía de absorción y espectrometría de masas. Por ejemplo, la solicitud de publicación de patente de EE.UU. n° 2007/0184555 describe el uso de diversos compuestos orgánicos para el uso en el marcaje de hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites. Sin embargo, siempre
10 existe la necesidad de compuestos marcadores adicionales para estos productos. Pueden usarse combinaciones de marcadores como sistemas de marcaje digital, formando las proporciones de cantidades un código para el producto marcado. Serían deseables compuestos adicionales útiles como marcadores de combustibles y lubricantes, para aumentar al máximo los códigos disponibles. El problema que aborda esta invención es encontrar marcadores adicionales útiles para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.

15 **Resumen de la invención**

La presente invención proporciona un compuesto de fórmula (I)



en la que G representa al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂.

- 20 La presente invención proporciona además un método para marcar un hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol, comprendiendo dicho método añadir a dicho hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol al menos un compuesto de fórmula (I).

Descripción detallada

- 25 Los tantos por ciento son tantos por ciento en peso (% en peso) y las temperaturas son en °C, a menos que se especifique de otra manera. Las concentraciones se expresan o en partes por millón ("ppm"), calculadas sobre una base de peso/peso, o sobre una base de peso/volumen (mg/l), preferiblemente sobre una base de peso/volumen. La expresión "hidrocarburo de petróleo" hace referencia a productos que tienen una composición principalmente de hidrocarburo, aunque pueden contener cantidades pequeñas de oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo; los hidrocarburos de petróleo incluyen petróleos brutos así como productos derivados de procesos de refinado de petróleo; incluyen, por ejemplo, petróleo bruto, aceite lubricante, fluido hidráulico, líquido para frenos, gasolina, combustible diésel, queroseno, carburorreactor y fuelóleo. Los compuestos marcadores de esta invención pueden
30 añadirse a un hidrocarburo de petróleo, un combustible de biodiésel, un combustible de etanol, o una de sus mezclas. Un combustible de biodiésel es un combustible de origen biológico que contiene una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, especialmente ésteres metílicos. El combustible de biodiésel es producido típicamente mediante transesterificación de aceites vegetales vírgenes o reciclados, aunque también pueden usarse grasas animales. Un combustible de etanol es cualquier combustible que contenga etanol, en forma pura, o mezclado con hidrocarburos de petróleo, por ejemplo "gasohol". Un grupo "alquílico" es un grupo hidrocarbílico sustituido o sin
35 sustituir que tiene desde uno hasta veintidós átomos de carbono en una disposición lineal o ramificada. Preferiblemente, los compuestos de esta invención contienen elementos en sus proporciones isotópicas naturales.
- 40 G representa al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂, es decir, cada anillo aromático que lleva un sustituyente "G" en la fórmula (I) tiene al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂. Preferiblemente, G representa de uno a tres sustituyentes sobre cada anillo aromático, que pueden ser los mismos o diferentes, preferiblemente dos o tres sustituyentes, preferiblemente dos o tres sustituyentes idénticos. Sin embargo, los sustituyentes representados por
45 "G" son los mismos sobre los dos anillos aromáticos sustituidos con G, es decir, el compuesto es simétrico con un plano de simetría entre los anillos bencénicos del resto de bifenilo central. Preferiblemente, G representa al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆ y alcoxi C₁-C₆, preferiblemente alquilo C₁-C₄ y alcoxi C₁-C₄, preferiblemente alquilo C₁-C₄, preferiblemente alquilo C₁-C₃, preferiblemente metilo y etilo.

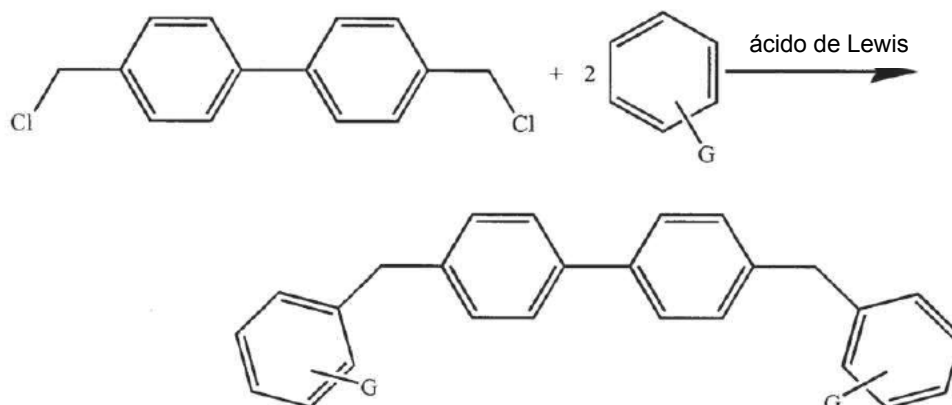
En el método de esta invención, preferiblemente, la cantidad mínima de cada marcador es al menos 0,01 ppm, preferiblemente al menos 0,05 ppm, preferiblemente al menos 0,1 ppm, preferiblemente al menos 0,2 ppm. Preferiblemente, la cantidad máxima de cada marcador es 50 ppm, preferiblemente 20 ppm, preferiblemente 15 ppm, preferiblemente 10 ppm, preferiblemente 5 ppm, preferiblemente 2 ppm, preferiblemente 1 ppm, preferiblemente 0,5 ppm. Preferiblemente, un compuesto marcador no es detectable por medios visuales en el hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol marcados, es decir, no es posible determinar mediante una observación visual sin ayuda de color u otras características que el hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol contiene un compuesto marcador. Preferiblemente, un compuesto marcador es uno que no se produce normalmente en el hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol al que se añade, o como constituyente del propio hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol, o como aditivo usado en ese hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol.

Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un valor de log P de al menos 3, en el que P es el coeficiente de reparto 1-octanol/agua. Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un log P de al menos 4, preferiblemente al menos 5. Los valores de log P que no se han determinado experimentalmente e informado en la literatura, pueden estimarse usando el método descrito en Meylan, W. M. y Howard, P.H., *J. Pharm. Sci.*, vol. 84, Págs.83-92 (1995). Preferiblemente, el hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol es un hidrocarburo de petróleo o combustible de biodiésel, preferiblemente un hidrocarburo de petróleo, preferiblemente petróleo bruto, gasolina, combustible diésel, queroseno, carburorreactor o fuelóleo, preferiblemente gasolina.

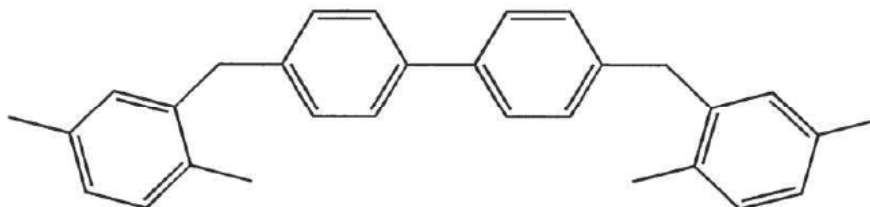
En una realización de la invención, los compuestos marcadores se detectan mediante al menos su separación parcial de constituyentes del hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol, usando una técnica cromatográfica, por ejemplo, cromatografía en fase gaseosa, cromatografía líquida, cromatografía en capa fina, cromatografía en papel, cromatografía de adsorción, cromatografía de afinidad, electroforesis capilar, cromatografía de intercambio iónico y de exclusión molecular. La cromatografía es seguida de al menos uno de: (i) análisis espectral de masas, y (ii) FTIR (espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier). Las identidades de los compuestos marcadores se determinan preferiblemente por análisis espectral de masas. Preferiblemente, el análisis espectral de masas se usa para detectar los compuestos marcadores en el hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol sin llevar a cabo ninguna separación. Alternativamente, los compuestos marcadores pueden concentrarse antes del análisis, por ejemplo, destilando algunos de los componentes más volátiles de un hidrocarburo de petróleo o etanol.

Preferiblemente, está presente más de un compuesto marcador. El uso de múltiples compuestos marcadores facilita la incorporación dentro del hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol de información codificada que puede usarse para identificar el origen y otras características del hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol. El código comprende las identidades y cantidades relativas, por ejemplo, proporciones fijadas de números enteros, de los compuestos marcadores. Pueden usarse uno, dos, tres o más compuestos marcadores para formar el código. Los compuestos marcadores conforme a esta invención pueden combinarse con marcadores de otros tipos, por ejemplo, marcadores detectados por espectrometría de absorción, que incluyen los que se describen en la patente de EE.UU. nº 6.811.575; publicación de solicitud de patente de EE.UU. nº 2004/0250469 y la publicación de solicitud de patente EP nº 1.479.749. Los compuestos marcadores se colocan en el hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol directamente, o alternativamente, se colocan en un paquete de aditivos que contiene otros compuestos, por ejemplo, aditivos antidesgaste para lubricantes, detergentes para gasolina, etc., y el paquete de aditivos se añade al hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol.

Los compuestos de esta invención pueden prepararse por métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, los bencenos sustituidos pueden ser alquilados con 4,4'-bisclorometil-1,1'-bifenilo conforme a la siguiente ecuación:



Los ácidos de Lewis típicos para la alquilación de bencenos sustituidos son adecuados para este procedimiento. Preferiblemente, el benceno sustituido tiene sustituyentes sólo en las posiciones 1,4- o 1,3,5-, lo que da como resultado solamente un único isómero posible de posición en el producto de la reacción de alquilación. Por ejemplo, si el benceno sustituido es 1,4-dimetil-benceno, el producto tiene la estructura siguiente en la que los grupos metílicos en el producto están en las posiciones 2 y 5.



Ejemplos

Ejemplo 1: preparación de 4,4'-bis(2,5-dimetilbencil)-1,1'-bifenilo

Un matraz de 100 ml se cargó con 4,4'-bis(clorometil)-1,1'-bifenilo (1,0 g) y p-xileno (25 ml). A la disolución transparente agitándose a temperatura ambiente se añadió tetracloruro de titanio (6 gotas), y la mezcla de reacción se volvió instantáneamente de color marrón oscuro. Después de agitar durante la noche a temperatura ambiente, se añadió etanol (2 ml) para extinguir el catalizador, y la mezcla de reacción se convirtió en una suspensión ligera de color crema. La mezcla de reacción se transfirió a un embudo separador y se lavó con HCl acuoso diluido, seguido de bicarbonato sódico acuoso saturado. La capa orgánica se secó sobre sulfato magnésico, y se concentró hasta sequedad a vacío con un rotavapor. El sólido de color canela se recrystalizó en tolueno, proporcionando un producto cristalino blanco, P.f. = 144,6°C. CG/EM, H-RMN, C-RMN e IR fueron todos coherentes con el producto deseado.

Ejemplo 2: preparación de 4,4'-bis(4-metilbencil)-1,1'-bifenilo

Un matraz de 500 ml se cargó con 4,4'-bis(clorometil)-1,1'-bifenilo (25,1 g) y tolueno (300 ml). A la disolución transparente agitándose a temperatura ambiente se añadió tetracloruro de titanio (1 ml), y la mezcla de reacción se volvió instantáneamente de color marrón oscuro. Después de 5 minutos, se añadió una segunda alícuota de 1 ml de catalizador. Después de agitar durante la noche a temperatura ambiente, se añadió etanol (10 ml) para extinguir el catalizador, y la mezcla de reacción se convirtió en una suspensión ligera de color crema. La capa orgánica se concentró hasta sequedad a vacío con un rotavapor. El sólido de color canela se suspendió en 200 ml de tolueno a ebullición y se trató con MgSO₄. La filtración a vacío a través de un papel de filtro de fibra de vidrio proporcionó una disolución transparente a la que se añadió 200 ml de heptano mientras estaba caliente. La disolución ligeramente turbia se enfrió a temperatura ambiente, y luego en una nevera durante la noche para completar la cristalización. Se recuperaron cristales blancos, 17,4 g, P.f. = 161,8°C. CG/EM, H-RMN, C-RMN e IR fueron todos coherentes con el producto deseado.

Ejemplo 3: marcaje de un combustible diésel comercial

Se añadió 4,4'-bis(2,5-dimetilbencil)-1,1'-bifenilo a un combustible diésel comercial, adquirido en una estación de servicio Marathon local, con una concentración de 0,1 ppm. El combustible marcado se analizó mediante CG/EM, usando una columna Agilent DB-35 ms – 15 metros x 0,25 mm de DI x 0,25 µm. Las muestras se analizaron usando un programa de temperaturas que comenzó a 100°C, aumentando a 20°C/min hasta 280°C durante 10 minutos, seguido por una rampa de 20°C/min hasta 340°C durante 6 minutos, y luego finalmente con una rampa de 20°C/min hasta 360°C con un tiempo de 1 minuto. El 4,4'-bis(2,5-dimetilbencil)-1,1'-bifenilo se detectó fácilmente con SIM:390. Análisis repetidos (n=6) demostraron una desviación estándar relativa (RSD) inferior a 5%.

Ejemplo 4: Estabilidad y capacidad de extracción de 4,4'-bis(2,5-dimetilbencil)-1,1'-bifenilo

La estabilidad y capacidad de extracción de los marcadores se llevó a cabo usando disoluciones de xileno que contenían marcadores entre 100 – 1000 ppm y una cantidad equivalente de patrón interno de referencia de escualeno, usando los protocolos siguientes:

Lavado:

Se mezclan 95 partes de xilenos marcados con 5 partes de agente de lavado en un vial de 100 ml. Se mezclan suavemente durante 8 horas usando una barra agitadora magnética. Se detiene el mezclado y se retira una alícuota de la disolución de xileno. Se analiza mediante CG y se compara la respuesta de los marcadores con la muestra de referencia (sin lavar).

Agentes de lavado:

ES 2 524 306 T3

- 1) Ácido sulfúrico al 5%
- 2) Ácido sulfúrico al 98%
- 3) Disolución de NaOH al 5%
- 4) Disolución de NaOH al 50%
- 5) Carbón activo (se usan 98 partes de disolución de xilenos y 2 partes de carbón)
- 6) Blanqueador al 5%

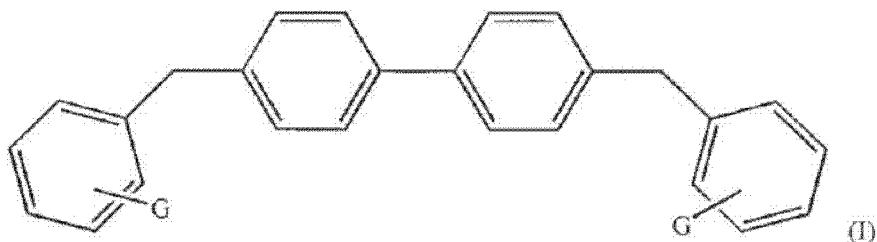
Para ensayar la capacidad de adsorción en metal, una disolución de 100 ml de ensayo de xileno marcado se trata con 5 gramos de virutas metálicas, a temperatura ambiente durante 8 horas. El análisis de CG se usa de nuevo para determinar cualquier pérdida de marcador en la superficie metálica.

10

Muestra	Área del marcador	Área del patrón interno	cociente	marcador	% de cambio
Testigo	172357	189770	0,91	100,00	0,00
NaOH al 5%	180432	193264	0,93	102,79	-2,79
NaOH al 50%	174722	195774	0,89	98,26	-1,74
H ₂ SO ₄ al 5%	171384	192065	0,89	98,25	-1,75
H ₂ SO ₄ al 98%	180035	197296	0,91	100,47	0,47
Carbón al 2%	NA	NA	NA	94	-6
Blanqueador al 5%	NA	NA	NA	35	-65
Metales	NA	NA	NA	104	+4

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto con la fórmula (I)



5 en la que G representa al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂.

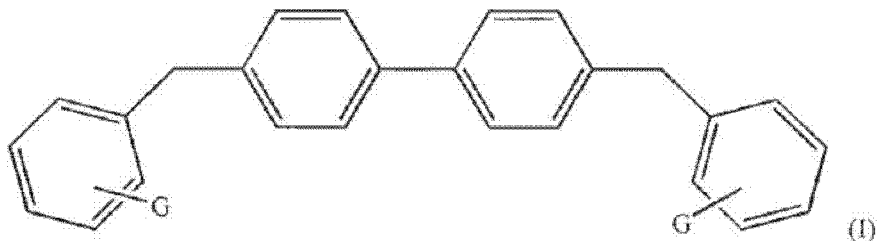
2. El compuesto de la reivindicación 1, en el que G representa al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆.

3. El compuesto de la reivindicación 2, en el que G representa dos o tres sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆.

10 4. El compuesto de la reivindicación 3, en el que G representa dos o tres sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄.

5. El compuesto de la reivindicación 4, en el que G representa dos o tres grupos de metilo o dos o tres grupos de etilo.

15 6. Un método para marcar un hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol, comprendiendo dicho método añadir a dicho hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol al menos un compuesto con la fórmula (I)



en la que G representa al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂.

20 7. El método de la reivindicación 6, en el que cada compuesto de fórmula (I) está presente en una cantidad desde 0,05 ppm hasta 20 ppm.

8. El método de la reivindicación 7, en el que G representa dos o tres sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆.

25 9. El método de la reivindicación 8, en el que G representa dos o tres sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄.

10. El método de la reivindicación 9, en el que G representa dos o tres grupos de metilo o dos o tres grupos de etilo.