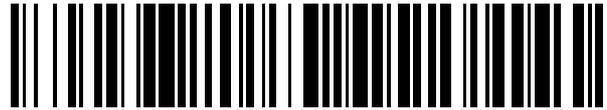


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 910**

51 Int. Cl.:

**C07C 43/205** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2012 E 12735710 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015 EP 2709976**

54 Título: **Compuestos de bifenol-éter**

30 Prioridad:

**30.06.2011 US 201161502973 P**

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

**29.05.2015**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**GREEN, GEORGE D. y  
SWEDO, RAYMOND**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 536 910 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 de bifenol-éter

La presente invención se refiere a compuestos de utilidad en un método para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.

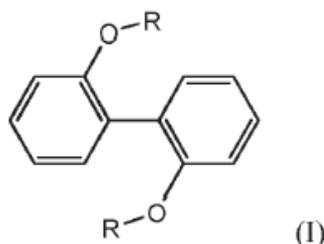
5 La marcación de hidrocarburos de petróleo y otros combustibles y aceites con diversas clases de marcadores químicos es de amplio conocimiento en la técnica. Se han utilizado diversos compuestos con este propósito, así como también, numerosas técnicas para la detección de los marcadores, por ejemplo, absorción, espectroscopía y espectrometría de masas. Por ejemplo, el documento de patente de los EE. UU. con el número 7.858.373 describe el uso de una variedad de compuestos orgánicos para utilizar en la marcación de hidrocarburos líquidos y otros  
10 combustibles y aceites. El documento de patente de los EE. UU. con el número US 2004/250469 describe un método para la marcación de hidrocarburos con antraquinonas sustituidas.

Sin embargo, siempre existe la necesidad de hallar compuestos marcadores adicionales para estos productos. Las combinaciones de marcadores pueden usarse como sistemas marcadores digitales, donde las proporciones de las cantidades forman un código para el producto marcado. Sería conveniente hallar compuestos adicionales de utilidad  
15 como marcadores de combustibles y lubricantes, para maximizar los códigos disponibles. El problema que atiende esta invención radica en hallar marcadores adicionales que sean útiles para la marcación de hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.

Declaración de la invención

La presente invención se describe en las reivindicaciones adjuntas.

20 La presente invención provee un compuesto que tiene la fórmula (1):

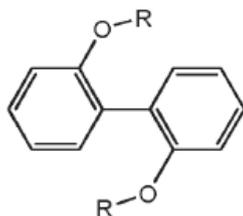


en el que R representa alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> o alquenilo C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>.

Descripción detallada

25 Los porcentajes son porcentajes en peso (% en peso), y las temperaturas están expresadas en °C, salvo que se especifique de otra manera. Las concentraciones se expresan ya sea en partes por millón ("ppm"), que se calculan sobre una base de peso/peso, o una base de peso/volumen (mg/l); preferiblemente sobre una base de peso/volumen. La expresión "hidrocarburo de petróleo" se refiere a los productos que tienen una composición predominantemente de hidrocarburos, aunque pueden contener cantidades menores de oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo; los hidrocarburos de petróleo incluyen petróleo crudo, así como también, los productos derivados de los  
30 procesos de refinación del petróleo; estos incluyen, por ejemplo, petróleo crudo, aceite lubricante, fluido hidráulico, líquido de frenos, gasolina, combustible diesel, queroseno, combustibles para aviones y aceite para calefacción. Los compuestos marcadores de la presente invención pueden incorporarse a un hidrocarburo de petróleo o a un combustible líquido obtenido por medios biológicos; los ejemplos de esto último son los combustibles biodiesel, el etanol, el butanol, el terc-butiléter de etilo o sus mezclas. Una sustancia se considera líquida si se encuentra en estado líquido a los 20 °C. Un combustible biodiesel es un combustible que se obtiene por medios biológicos, que contiene una mezcla de alquilésteres de ácidos grasos, es especial, ésteres de metilo. El combustible biodiesel típicamente se produce mediante la transesterificación de aceites vegetales reciclados o vírgenes, aunque también pueden emplearse 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 "alquilo" es un hidrocarbilo  
40 sustituido o no sustituido, que tiene entre uno y dieciocho átomos de carbono, que pueden encontrarse en una disposición lineal o ramificada. Un grupo "alquenilo" es un grupo alquilo que contiene uno o más enlaces dobles. Se permite la substitución en los grupos alquilo de uno o más grupos hidroxilo o alcoxi. Preferiblemente, los grupos alquilo están sin substituir. Preferiblemente, los grupos alquilo son cíclicos. Preferiblemente, los compuestos de la presente invención contienen elementos en sus proporciones isotópicas naturales.

45 R representa alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> alquilo o alquenilo C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>; preferiblemente, alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>; preferiblemente, alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>. En la fórmula (1), los grupos —OR se encuentran en las posiciones 2,2' de los anillos de benceno, es decir, los compuestos tienen la siguiente estructura:



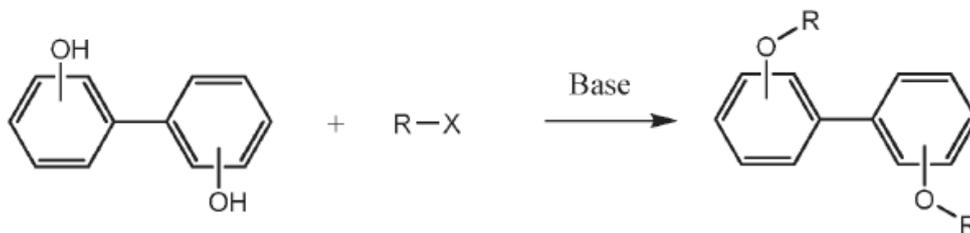
Preferiblemente la cantidad mínima de cada marcador añadido a un hidrocarburo de petróleo, a un combustible biodiesel, a un combustible de etanol o a una mezcla de ellos es de al menos 0,01 ppm, preferiblemente, de al menos 0,02 ppm, preferiblemente, de al menos 0,05 ppm, preferiblemente, de al menos 0,1 ppm, preferiblemente, de al menos 0,2 ppm. Preferiblemente, la cantidad máxima de cada marcador es 50 ppm, preferiblemente de 20 ppm, preferiblemente de 15 ppm, preferiblemente de 10 ppm, preferiblemente de 5 ppm, preferiblemente de 2 ppm, preferiblemente de 1 ppm, preferiblemente de 0,5 ppm. Preferiblemente, la cantidad máxima total de los compuestos marcadores es de 100 ppm, preferiblemente de 70 ppm, preferiblemente de 50 ppm, preferiblemente de 30 ppm, preferiblemente de 20 ppm, preferiblemente de 15 ppm, preferiblemente de 12 ppm, preferiblemente de 10 ppm, preferiblemente de 8 ppm, preferiblemente de 6 ppm, preferiblemente de 4 ppm, preferiblemente de 3 ppm, preferiblemente de 2 ppm, preferiblemente de 1 ppm. Preferiblemente, un compuesto marcador no es detectable por medios visuales en el hidrocarburo de petróleo marcado o combustible líquido obtenido por medios biológicos, es decir, no es posible determinar que contiene un compuesto marcador por simple observación visual del color o de otras características. Preferiblemente, un compuesto marcador es aquel que no se presenta naturalmente en el hidrocarburo de petróleo o en el combustible líquido obtenido por medios biológicos al que se añade, ya sea como un constituyente del hidrocarburo de petróleo o combustible líquido obtenido por medios biológicos en sí, o como aditivo usado allí.

Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un valor log P de al menos 3, donde P es el coeficiente de reparto 1-octano/agua partición. Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un log P de al menos 4, preferiblemente de al menos 5. Los valores log P que no se han determinado por medios experimentales e informado en la bibliografía pueden estimarse usando el método que se describe en Meylan, W. M & Howard, P.R., *J Pharm. Sci.*, vol. 84, pp. 83-92 (1995). Preferiblemente el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido obtenido por medios biológicos es un hidrocarburo de petróleo, combustible biodiesel o combustible de etanol; preferiblemente un hidrocarburo de petróleo o combustible biodiesel; preferiblemente un hidrocarburo de petróleo; preferiblemente petróleo crudo, gasolina, combustible diesel, querosene, combustible para aviones o aceite para calefacción; preferiblemente gasolina.

Preferiblemente, los compuestos marcadores se detectan al menos de manera parcial, separándolos de los constituyentes del hidrocarburo de petróleo o combustible líquido obtenido por medios biológicos usando una técnica cromatográfica, por ejemplo, cromatografía gaseosa, cromatografía líquida, cromatografía de capa fina, cromatografía en papel, cromatografía por adsorción, cromatografía por afinidad, electroforesis capilar, intercambio iónico y cromatografía por exclusión molecular. A la cromatografía sigue al menos uno de los siguientes: (i) análisis espectral de masas, y (ii) FTIR (*Fourier Transform Infrared (spectroscopy)*), (espectroscopía) infrarroja de transformación 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 o combustible líquido obtenido por medios biológicos sin llevar a cabo ninguna separación. De manera alternativa, los compuestos marcadores pueden concentrarse antes del análisis, por ejemplo, destilando algunos de los componentes más volátiles de un hidrocarburo de petróleo o combustible líquido obtenido por medios biológicos.

Preferiblemente, hay más de un compuesto marcador presente. La utilización de múltiples compuestos marcadores facilita la incorporación en el hidrocarburo de petróleo o en el combustible líquido obtenido por medios biológicos de la información codificada que se puede usar para identificar el origen y otras características del hidrocarburo de petróleo o del combustible líquido obtenido por medios biológicos. El código comprende las identidades y cantidades relativas, por ejemplo, relaciones fijas de números enteros, de los compuestos marcadores. Es posible usar uno, dos, tres o más compuestos marcadores para formar el código. Los compuestos marcadores según la presente invención pueden combinarse con los marcadores de otros tipos, por ejemplo, marcadores detectados por espectrometría por absorción, incluso los que se describen en el documento de patente de los EE. UU. con el número 6.811.575; en la solicitud de patente de los EE. UU. con el número de publicación 2004/0250469 y en la solicitud de patente europea con el número de publicación 1.479,749. Los compuestos marcadores se introducen en el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido obtenido por medios biológicos directamente o de manera alternativa, se introducen en un paquete de aditivos que contienen otros compuestos, por ejemplo, aditivos antidesgaste para lubricantes, detergentes para gasolina, etc., y el paquete de aditivos se incorpora en el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido obtenido por medios biológicos.

Los compuestos de la presente invención pueden prepararse por métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, los haluros de alquilo pueden reaccionar con bifenoles en presencia de una base según la siguiente ecuación.



Ejemplos

5 La síntesis de los éteres de bifenol se ilustra mediante el siguiente ejemplo:

10 2,2'-Bis(dodeciloxi)-1,1'-bifenil: se equipó un matraz de 100 ml de 3 picos con un agitador magnético, un condensador de reflujo con manto de nitrógeno y un manto de calentamiento con controlador de temperatura y termocupla. Al matraz se cargaron 3,74 gramos (0,02 moles) de 2,2'-bifenol, 2,8 gramos (0,04 moles, 85 % en peso) de hidróxido de potasio y 25 ml de sulfóxido de dimetilo. La mezcla se agitó bajo nitrógeno, mientras se calentaba a 100 °C. Después de unas 2 horas y media, el hidróxido de potasio se había disuelto, y la mezcla se enfrió hasta una temperatura cercana a los 70 °C. Se añadió bromuro de dodecilo (9,60 ml; d 1,038; 9,97 gramos; 0,04 moles) en una porción. Se observó una exoterma de alrededor de 86 °C. Después de que la exoterma se apaciguó, la mezcla de reacción se agitó a 70 °C. Luego de aproximadamente 5 horas, la mezcla de reacción se vertió en 400 ml de agua aproximadamente. Los sólidos blancos que se separaron se recogieron por filtración y se lavaron en el filtro con varias porciones de agua. Los sólidos se secaron primero al aire y luego se secaron en un horno al vacío a 50 °C durante 2 horas, aproximadamente. El rendimiento del producto fue de 9,49 gramos (91 %), con un punto de fusión de 33-35 °C. La estructura se confirmó por IR. <sup>1</sup>H- y <sup>13</sup>C-RMN, así como por análisis de GC [*gas chromatography*, cromatografía gaseosa]/MS [*mass spectrometry*, espectrometría de masas].

20 En aquellos casos en los cuales el producto se separaba como un aceite al templarse en agua la mezcla de reacción, se usó la extracción con éter de etilo en lugar de filtración.

Preparación de éteres de 2,2'-bifenol:

R	Rendimiento en %	Temperatura de fusión en °C
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (BOct-BBPh)	94	(aceite)
n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (BOct-BBPh)	97	(aceite)
n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (BOct-BBPh)	91	33-35
n-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (BOct-BBPh)	94	33-35

Rendimiento de la GC de los éteres de bifenol

Se empleó un FID (*flame ionization detector*, detector de ionización de llama).

25 Comparación de los parámetros de la GC:

Parámetros	Columna	
	Varian	Agilent
Columna	VF1701	DB 35
Temperatura máxima (C)	300	360
Largo (m)	30	15
Velocidad de flujo (ml/min)	0,9	1,5

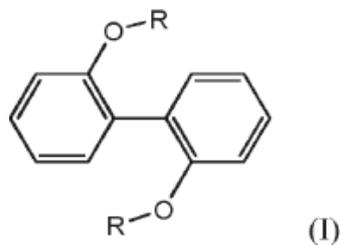
## ES 2 536 910 T3

Temperatura inicial (C)	100	100
Retención (min)	3	0
Índice 1 (C/min)	10	20
Temperatura final 1 (C)	290	280
Retención (min)	20	10
Índice 2 (C/min)		20
Temperatura final 1 (C)		340

Compuesto	Columna	
	Varian	Agilent
Columna	VF1701	DB 35
BOct-BBPh	9,3	22,1
BDec-BBPh	11,6	25,8
BDD-BBPh	16,8	33,8

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que tiene la fórmula (1),



- 5 en la que R representa alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> o alquenilo C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>; donde dicho grupo alquilo es un grupo de hidrocarbilo lineal o ramificado, que está sustituido opcionalmente con uno o más grupos hidroxí o alcoxi; y en el que dicho grupo alquenilo es un grupo hidrocarbilo lineal o ramificado que contiene uno o más enlaces dobles y está sustituido opcionalmente con uno o más grupos hidroxí o alcoxi.
2. El compuesto según la reivindicación 1, en el que R representa alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>.
- 10 3. El compuesto según la reivindicación 2, en el que R representa alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>.
4. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dichos grupos alquilo y alquenilo no están sustituidos.
5. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dichos grupos alquilo y alquenilo son cíclicos.