

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 031**

51 Int. Cl.:

C07C 43/205 (2006.01)

C10L 1/18 (2006.01)

C10L 1/00 (2006.01)

C10M 171/00 (2006.01)

C10L 1/185 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2011 E 11183192 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015 EP 2441745**

54 Título: **Compuestos marcadores de bifenil bencil éter para hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites**

30 Prioridad:

14.10.2010 US 393018 P

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

22.10.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 549 031 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 de bifenil bencil éter para hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites

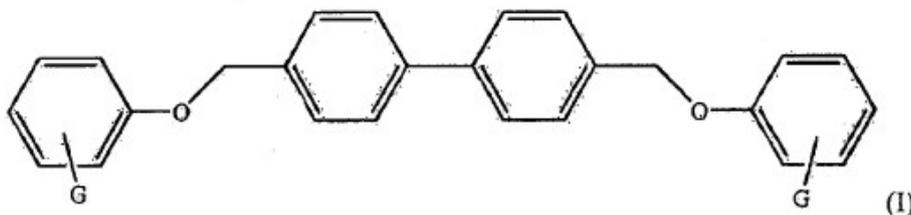
La presente invención se refiere a compuestos útiles como marcadores químicos para hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.

- 5 Se conocen varios compuestos de bifenil bencil éter. Por ejemplo, un compuesto de 4,4'-bisfenol metilenoxi-diterc-butil-benceno se describe en Affeld, A. y colaboradores, "Rotaxane o Pseudorotaxane? Effects of Small Structural Variations on the Deslipping Kinetics of Rotaxanes with Stopper Groups of Intermediate Size", *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, pp. 2877-2890. Sin embargo, no se menciona el uso de tal compuesto para marcar un hidrocarburo de petróleo, un combustible de biodiesel o un combustible de etanol.
- 10 Marcar los hidrocarburos de petróleo y otros combustibles y aceites con diversas clases de marcadores químicos es de amplio conocimiento en la técnica. Se ha empleado una variedad de compuestos con este propósito, así como también, numerosas técnicas para la detección de los marcadores, por ejemplo, espectroscopía de absorción y espectrometría de masa. Por ejemplo, la solicitud de patente pub. de los EE. UU. con el número 2007/0184555 describe el uso de una variedad de compuestos orgánicos para usar cuando se marcan hidrocarburos líquidos y
- 15 otros combustibles y aceites. No obstante, siempre existe la necesidad de hallar compuestos marcadores adicionales para estos productos. Pueden usarse combinaciones de marcadores como sistemas de marcación digitales, en los que las relaciones de las cantidades forman un código para el producto marcado. Sería conveniente hallar compuestos adicionales de utilidad como marcadores de combustibles y lubricantes para maximizar los códigos disponibles. El problema que aborda la presente invención es el de hallar marcadores adicionales útiles para
- 20 marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.

Declaración de la invención

La presente invención, en sus diversos aspectos, es tal como la que se describe en las reivindicaciones adjuntas.

- La presente invención provee un método para marcar un hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiesel o combustible de etanol; dicho método comprende adicionar al citado hidrocarburo de petróleo, combustible de
- 25 biodiesel o combustible de etanol, al menos un compuesto que tenga la fórmula (I)



- en la que G representa hidrógeno o al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂. La presente invención proporciona, asimismo, un compuesto seleccionado entre: 4,4'-bis(3-metilfenoximetil)-1,1'-bifenilo, 4,4'-bis(4-metilfenoximetil)-1,1'-bifenilo, 4,4'-bis(2-metilfenoximetil)-1,1'-bifenilo y 4,4'-bis(4-t-butilfenoximetil)-1,1'-bifenilo.
- 30

Descripción detallada

- Los porcentajes son porcentajes en peso (% en peso), y las temperaturas se expresan en °C, a menos que se especifique de otra manera. Las concentraciones se expresan, ya sea en partes por millón ("ppm"), calculadas sobre una base peso/peso, o sobre una base peso/volumen (mg/l); preferiblemente, sobre una base de peso/volumen. La
- 35 frase "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, productos derivados de los procesos de refinamiento del petróleo; estos incluyen, por ejemplo, petróleo crudo, aceite lubricante, fluido hidráulico, líquido de frenos, gasolina, combustible diesel, querosén, combustible para avión y aceite de caldeo. Los compuestos marcadores de la presente invención pueden adicionarse como un hidrocarburo de petróleo, un combustible de biodiesel, un combustible de etanol o como una mezcla de ellos. Un combustible de biodiesel es un combustible derivado de material biológico, que contiene una mezcla de alquilésteres de ácido graso, especialmente, ésteres de metilo. El combustible de biodiesel normalmente se produce por transesterificación de aceites vegetales vírgenes o reciclados, aunque también se pueden usar grasas animales. Un combustible de etanol es cualquier combustible que contenga etanol, en forma pura o mixta, con hidrocarburos de petróleo; por ejemplo, "gasohol". Un grupo "alquilo" es un grupo hidrocarbilo sustituido o sin sustituir, que tiene entre uno y veintidós átomos de carbono, en una disposición lineal o ramificada. Preferiblemente, los compuestos de esta invención contienen elementos en sus
- 45 proporciones isotópicas naturales.

En el método de la presente invención, 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 en cada anillo aromático, que pueden ser iguales o diferentes, preferiblemente, dos o tres sustituyentes, preferiblemente dos o tres sustituyentes idénticos. Sin embargo, el sustituyente o los sustituyentes representados por "G" son iguales en los dos anillos aromáticos sustituidos por G; es decir, el compuesto es simétrico con un plano de simetría entre los anillos de benceno del grupo 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 C₂-C₆ y alcoxi C₁-C₆, preferiblemente, alquilo C₁-C₄ y alcoxi C₁-C₄ preferiblemente, alquilo C₂-C₄ y alcoxi C₁-C₄, preferiblemente, alquilo C₁-C₄, preferiblemente, alquilo C₂-C₄. Preferiblemente, los sustituyentes de G se encuentran en las posiciones 2 y/o 4, en los anillos fenoxi. Preferiblemente, G representa dos o tres sustituyentes seleccionados entre alquilo C₁-C₆, preferiblemente, entre alquilo C₁-C₄, preferiblemente, entre metilo y etilo, es decir, cada grupo fenoxi tiene dos o tres sustituyentes seleccionados entre los grupos indicados.

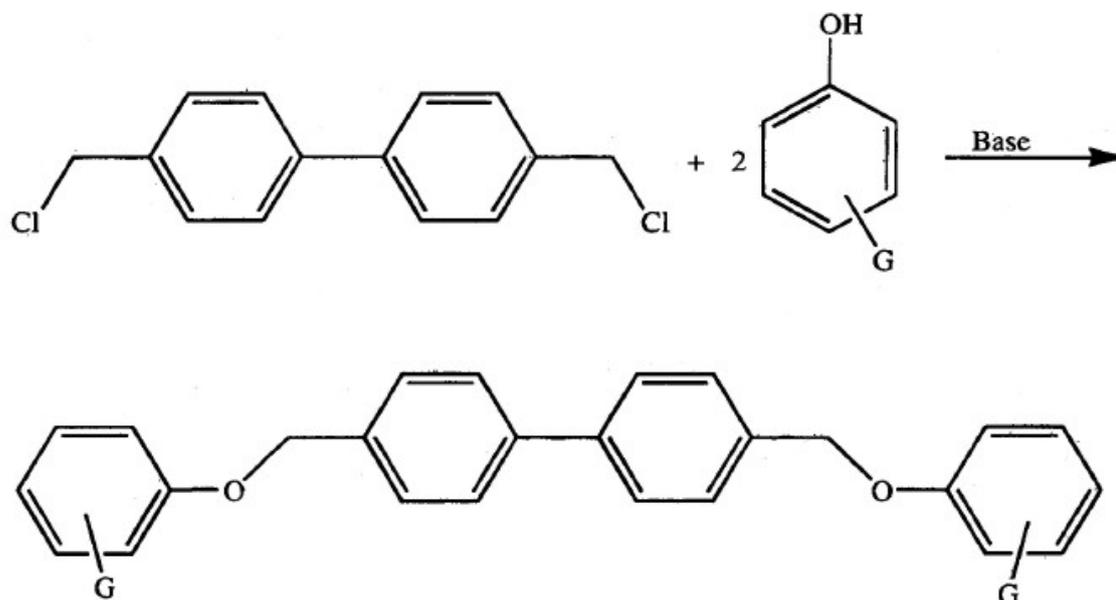
En el método de la presente invención, preferiblemente, la cantidad mínima de cada marcador es de al menos 0,01 ppm, preferiblemente, de al menos 0,05 ppm, preferiblemente, de al menos 0,1 ppm, preferiblemente, de al menos 0,2 ppm. Preferiblemente, la cantidad máxima de cada marcador es de 50 ppm, preferiblemente, 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, un compuesto de marcadores no puede detectarse por medios visuales en el hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiesel o combustible de etanol; es decir, a simple vista, no es posible determinar por el color ni por otras características, que el hidrocarburo de petróleo, el combustible de biodiesel o el combustible de etanol contiene un compuesto de marcadores. Preferiblemente, un compuesto de marcadores es aquel que no se presenta normalmente en el hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiesel o combustible de etanol al que se adiciona, ya sea como un constituyente del hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiesel o combustible de etanol en sí, o como un aditivo usado en ese hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiesel o combustible de etanol.

Preferiblemente, los compuestos de marcadores tienen un valor log P de al menos 3, donde P es el coeficiente de reparto de 1-octanol/agua. Preferiblemente, los compuestos de marcadores tienen un valor log P de al menos 4, preferiblemente, de al menos 5. Los valores log P que no se han determinado experimentalmente e informado en la bibliografía, pueden estimarse usando el método explicado en Meylan, W. M & Howard, P.H., *J. Pharm. Sci.*, vol. 84, pp. 83-92 (1995). Preferiblemente el hidrocarburo de petróleo, el combustible de biodiesel o el combustible de etanol es un hidrocarburo de petróleo o combustible de biodiesel; preferiblemente un hidrocarburo de petróleo; preferiblemente petróleo crudo, gasolina, combustible diesel, querosén, combustible para avión o aceite de caldeo; preferiblemente gasolina.

En una realización de la invención, los compuestos de marcadores se detectan al separarlos, al menos parcialmente, de los constituyentes del hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiesel o combustible de etanol, usando una técnica cromatográfica, por ejemplo, cromatografía gaseosa, cromatografía líquida, cromatografía de capa fina, cromatografía en papel, cromatografía de adsorción, cromatografía de afinidad, electroforesis capilar, intercambio de iones y cromatografía de exclusión molecular. La cromatografía antecede por lo menos a uno de los siguientes procedimientos: (i) análisis espectral de masas y (ii) FTIR (*Fourier Transform Infrared* [espectroscopía de Infrarrojos por transformada de Fourier]). Las identidades de los compuestos de marcadores preferiblemente se determinan por análisis espectral de masas. Preferiblemente, el análisis espectral de masas se emplea para detectar los compuestos de marcadores en el hidrocarburo de petróleo, combustible biodiesel o combustible de etanol, sin realizar ninguna separación. De manera alternativa, los compuestos de marcadores pueden concentrarse antes del análisis, por ejemplo, destilando parte de los componentes más volátiles de un hidrocarburo de petróleo o etanol.

Preferiblemente, hay más de un compuesto de marcadores presente. La utilización de múltiples compuestos de marcadores facilita la incorporación en el hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiesel o combustible de etanol de la información codificada que puede usarse para identificar el origen y otras características del hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiesel o combustible de etanol. El código comprende las identidades y cantidades relativas, por ejemplo, relaciones fijas de números enteros, de los compuestos de marcadores. Es posible usar uno, dos, tres o más compuestos de marcadores para formar el código. Los compuestos de marcadores de acuerdo con esta invención pueden combinarse con marcadores de otros tipos, por ejemplo, marcadores detectados por la absorción, espectrometría, incluso las que se describen en el documento de patente estadounidense con el número 6.811.575; en la pub. de solicitud de patente estadounidense con el número 2004/0250469 y en la pub. de solicitud de patente europea con el número 1.479.749. Los compuestos de marcadores se colocan en el hidrocarburo de petróleo, el combustible de biodiesel o el combustible de etanol directamente o, de manera alternativa, se colocan 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 adiciona al hidrocarburo de petróleo, al combustible de biodiesel o al combustible de etanol.

Los compuestos de la presente invención pueden prepararse mediante métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede permitir que el 4,4'-bisclorometil-1,1'-bifenilo reaccione con fenoles sustituidos de acuerdo con la siguiente ecuación:



El o los sustituyentes G pueden estar en cualquier posición en el fenol, lo cual incluye, por ejemplo, 2; 3; 4; 2,4; 2,6; 2,4,6; 3; 5; 3,5; 3,4; 2,3; etc. Preferiblemente, el fenol sustituido tiene los sustituyentes solamente en las posiciones 2 y/o 4. Se puede usar fenol no sustituido para preparar el compuesto en el cual G = H.

5 EJEMPLOS

Ejemplo 1: preparación de 4,4'-bis(3-metilfenoximetil)-1,1'-bifenilo

A un matraz de 250 ml de tres picos, equipado con un manto de calentamiento, un agitador mecánico y un manto de N₂, se le cargaron unos gránulos de KOH (7,26 g, 0,11 mol, sobre la base del 85 % de activos), DMSO (100 ml) y m-cresol (12,0 g, 0,11 mol). Con agitación, la mezcla se entibió a 100 °C durante 2 horas, tiempo durante el cual los gránulos de KOH se disolvieron, y la solución adoptó un color marrón oscuro. A la solución se le añadió 4,4'-bisclorometil-1,1'bifenilo en estado sólido (12,6 g, 0,05 mol) en un lapso de 5 minutos. Durante la adición, el manto de calentamiento se retiró para facilitar el enfriamiento por aire y la velocidad de adición se limitó de tal manera que la exoterma de reacción no hiciera que la temperatura interna superara los 115 °C. La mezcla de reacción rápidamente se convirtió en una suspensión densa. Tras mantener la masa de reacción a 100 °C durante 4 horas más, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche; en este período, la suspensión se tornó más fluida. La masa de reacción se vertió en un matraz que contenía 300 ml de agua rápidamente agitada, lo cual dio como resultado la precipitación inmediata del producto, y una disolución del derivado de KCl. El producto sólido se recogió por filtración al vacío y se lavó bien con el agua. La pasta de color beige se secó en un horno de aire forzado a 70 °C durante varias horas, con lo cual se obtuvo 19,2 g (97,5 %) de producto en bruto. El análisis de GPC del producto, empleando un detector de UV, demostró una pureza muy alta (>99 %). Si se desea, el producto se puede recrystallizar a partir del tolueno (250 ml), obteniendo 18,0 g (rendimiento del 91,4 %) de cristales finos. ¹H y ¹³C-NMR, IR, GC/MS, todos estos procedimientos confirman la identidad y pureza del producto. Punto de fusión = 151 °C.

Ejemplos 2-5

25 Siguiendo un procedimiento idéntico, se sustituyeron para y orto-isómeros de cresol en lugar del metaisómero. En cada caso, los procedimientos ¹H y ¹³C-NMR, IR, GC/MS coincidieron con la identidad y la pureza del producto. También se preparó el éter de bencilo a partir del p-t-butilfenol.

4,4'-bis(4-metilfenoximetil)-1,1'-bifenilo (paraisómero); Punto de fusión = 206 °C, 93,9 % de rendimiento, después de la recrystallización a partir de los xilenos.

30 4,4'-bis(2-metilfenoximetil)-1,1'-bifenilo (ortoisómero); Punto de fusión = 209 °C, 93,5 % de rendimiento, después de la recrystallización a partir del tolueno.

4,4'-bis(4-t-butilfenoximetil)-1,1'-bifenilo; Punto de fusión = 218 °C, 93,5 % de rendimiento, después de la recrystallización a partir del tolueno.

4,4'-bis(fenoximetil)-1,1'-bifenilo; Punto de fusión = 176 °C, después de la recrystallización a partir del tolueno.

35 Ejemplo 6: marcación de un combustible diesel comercial

5 Se añadió 4,4'-bis(4-metilfenoximetil)-1,1'-bifenilo a un combustible diesel comercial, que se compró en una gasolinera Marathon local, en una concentración de 0,2 ppm. El combustible marcado se analizó por GC/MS, usando una columna Agilent DB-35ms - 15 metros x 0,25 mm ID x 0,25 µm. Las muestras se analizaron usando un programa de temperaturas, comenzando por 100 °C, aumentando, a razón de 20 °C/min, hasta llegar a 280 °C, con un tiempo de retención de 10 minutos, seguido por un aumento a razón de 20 °C/min hasta los 340 °C, con un tiempo de retención de 6 minutos, para realizar finalmente otro aumento de temperatura de 20 °C/min hasta llegar a los 360 °C, con un período de retención de 1 minuto. El 4,4'-bis(4-metilfenoximetil)-1,1'-bifenilo se detectó fácilmente con SIM: 394. La replicación de los análisis (n = 10) demostró un desvío estándar relativo (RSD, *relative standard deviation*) inferior al 6 %. La reiteración de este experimento usando el marcador 4,4'-bis(2-metilfenoximetil)-1,1'-bifenilo, incorporado al combustible a razón de 0,2 ppm con 10 replicaciones de análisis también demostró un desvío estándar relativo (RSD) inferior al 6 %

Ejemplo 7: estabilidad y capacidad de extracción del 4,4'-bis(fenoximetil)-1,1'-bifenilo

15 La estabilidad y capacidad de extracción de un marcador representativo se determinó usando soluciones de xileno que contenían entre 100 y 1000 ppm de marcador y una cantidad equivalente de estándar de referencia interna de escualeno, utilizando los siguientes protocolos:

Lavado:

20 Se mezclan 95 partes de xilenos marcados con 5 partes de agente de lavado en un vial de 100 ml. Se mezcla suavemente durante 8 horas, usando una barra agitadora magnética. La mezcla se detiene y se elimina la alícuota de la solución de xileno. Se analiza por GC y se compara la respuesta del marcador a la muestra de referencia (no lavada).

Agentes de lavado:

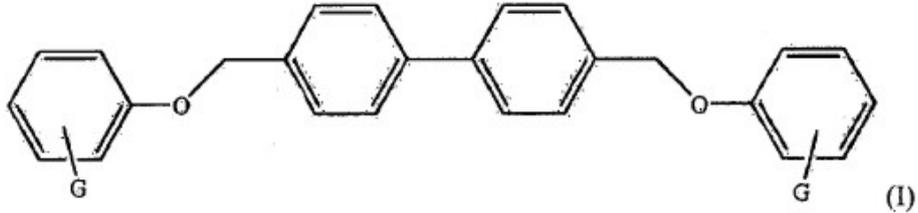
- 1) Ácido sulfúrico al 5 %.
- 2) Ácido sulfúrico al 98 %.
- 3) Solución de NaOH al 5 %.
- 25 4) Solución de NaOH al 50 %.

Para poner a prueba la adsorividad del metal, 100 ml de una solución de prueba marcada con xileno se tratan con 5 gramos de recortes de metal a temperatura ambiente durante 8 horas. Se emplea nuevamente el análisis de GC para determinar cualquier pérdida del marcador a la superficie de metal.

Muestra	Área del marcador	Área del estándar interno	Relación	Marcador	Porcentaje de cambio
Control	117026	189727	0,62	100,00	0,00
NaOH al 5 %	121621	197156	0,62	100,01	0,01
NaOH al 50 %	126410	201213	0,63	101,85	1,85
H ₂ SO ₄ al 5 %	103511	196264	0,53	85,51	-14,49
H ₂ SO ₄ al 98 %	0	203658	0,00	0,00	-100,00
Metales	N/A	N/A	N/A	104	+4

REIVINDICACIONES

1. Un método para marcar un hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiesel o combustible de etanol; dicho método comprende adicionar al mencionado hidrocarburo de petróleo, combustible de biodiesel o combustible de etanol al menos un compuesto que tenga la fórmula (I)



- 5
- en la cual G representa hidrógeno o al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que cada compuesto de la fórmula (1) está presente a un nivel variable entre 0,05 ppm y 20 ppm.
- 10 3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que G representa hidrógeno o al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que G representa dos o tres sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄.
- 15 5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que G representa dos o tres grupos de metilo o dos o tres grupos de etilo.
6. 4,4' -bis(3-metilfenoximetil)-1,1'-bifenilo.
7. 4,4' -bis(4-metilfenoximetil)-1,1'-bifenilo.
8. 4,4' -bis(2-metilfenoximetil)-1,1'-bifenilo.
9. 4,4' -bis(4-t-butilfenoximetil)-1,1'-bifenilo.