

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 710**

51 Int. Cl.:

C10M 171/00 (2006.01)

C10L 1/00 (2006.01)

C10L 1/185 (2006.01)

C10L 1/19 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2012 PCT/US2012/036734**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012 WO2012154646**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2012 E 12721136 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2707471**

54 Título: **Compuestos de orto-fenilfenol como marcadores para hidrocarburos y otros combustibles y aceites**

30 Prioridad:

09.05.2011 US 201161483869 P

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

25.05.2017

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**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 613 710 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 orto-fenilfenol como marcadores para hidrocarburos y otros combustibles y aceites

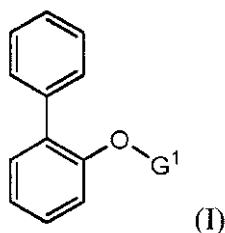
Esta invención se refiere a un procedimiento para marcar hidrocarburos líquidos y otros fluidos y aceites con compuestos adecuados.

5 Es bien conocido en la técnica el marcado de hidrocarburos de petróleo y otros combustibles y aceites con varias clases de marcadores químicos. A este fin se han usado una variedad de compuestos así como numerosas técnicas para detección de los marcadores, por ejemplo, espectroscopía de absorción y espectrometría de masas. Por ejemplo, la patente U.S. n.º. 7.858.373 da cuenta del uso de una variedad de compuestos orgánicos para uso en el marcado de hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites. Sin embargo, siempre hay necesidad de compuestos marcadores adicionales para estos productos. Como sistemas marcadores digitales adicionales se pueden usar combinaciones de marcadores, con los ratios de cantidades que forman un código para el producto marcado. Serían deseables compuestos adicionales, útiles como marcadores de combustible y lubricante para maximizar los códigos disponibles. El problema considerado por esta invención es encontrar marcadores adicionales útiles para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.

15 Planteamiento de la invención

La presente invención se formula en las reivindicaciones que se acompañan.

La presente invención proporciona un procedimiento para marcar un hidrocarburo de petróleo o un combustible derivado biológicamente que está en estado líquido a 20°C, procedimiento que comprende añadir al mencionado hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente como mínimo un compuesto que tiene la fórmula (I),



en la que G¹ representa un grupo funcional orgánico que tiene de cuatro a cuarenta átomos de carbono, y en el que cada compuesto de fórmula (I) está presente a un nivel de 0,01 ppm a 50 ppm,

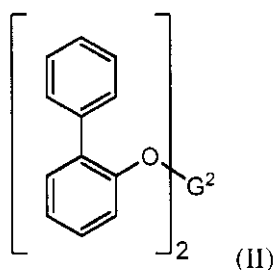
Descripción detallada

25 Los porcentajes son porcentajes en peso (% en peso) y las temperaturas son en °C, a no ser que se especifique lo contrario. Las concentraciones se expresan en peso en partes por millón ("ppm"), calculadas sobre la base de peso/peso, o sobre la base de peso/volumen (mg/l), preferiblemente sobre una base de peso/volumen. El término "hidrocarburo de petróleo" se refiere a un producto que tiene una composición de predominantemente hidrocarburo, aunque puede contener cantidades minoritarias de oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo; los hidrocarburos de petróleo incluyen aceites en bruto así como productos derivados de procedimientos de refinado de petróleo; incluyen, por ejemplo, aceite en bruto, aceite lubricante, aceite hidráulico, fluido para frenos, combustible diésel, queroseno, combustible para reactores, y aceite para calentar. Los compuestos marcadores de esta invención se pueden añadir a un hidrocarburo de petróleo o combustible líquido biológicamente derivado; son ejemplos de los últimos combustibles biodiesel, etanol, butanol, etil t-butil éter o mezclas de los mismos. Se considera líquida una sustancia si está en estado líquido a 20°C. Un combustible biodiesel es un combustible derivado biológicamente que contiene una mezcla de ésteres de alquilo de ácido graso, en especial ésteres metílicos. El combustible biodiesel típicamente se produce por transesterificación de aceites vírgenes o vegetales reciclados, aunque también se pueden usar grasas animales. Un combustible de etanol es cualquier combustible que contiene etanol en forma pura, o mezclado con hidrocarburos de petróleo, por ejemplo, "gasohol". Un grupo "alquilo" es un grupo hidrocarburo que tiene de uno a veintidós átomos de carbono en una disposición lineal o ramificada. Está permitida la sustitución en grupos alquilo de uno o varios grupos hidroxilo o alcoxi. Preferiblemente, los grupos alquilo son saturados y no sustituidos. Un grupo "arilo" es un sustituyente derivado de un compuesto hidrocarburo aromático. Un grupo arilo tiene un total de seis a veinte átomos de anillo, a no ser que se especifique lo contrario. Y tiene uno o varios anillos que están separados o condensados. Está permitida la sustitución en un grupo arilo de uno o varios grupos alquilo o alcoxi. Es grupo "arilalquilo" un grupo "alquilo" sustituido por un grupo "arilo", por ejemplo bencilo o 2-feniletilo. Preferiblemente, los compuestos de esta invención contienen elementos en sus proporciones

que se presentan isotópicamente naturales.

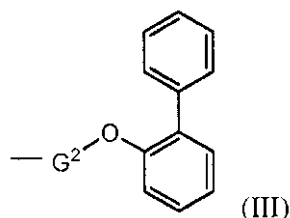
Un "grupo funcional orgánico" es un grupo sustituyente que contiene átomos de carbono e hidrógeno y puede contener también átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre. Preferiblemente, los grupos funcionales orgánicos no contienen átomos que no son átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno. Preferiblemente, el grupo funcional orgánico tiene de dos a cuarenta átomos de carbono, preferiblemente de seis a treinta y cinco átomos de carbono, preferiblemente de seis a treinta átomos de carbono. Un grupo funcional orgánico puede contener anillos aromáticos o alicíclicos, así como enlaces múltiples. Un "grupo difuncional" es un grupo sustituyente que tiene dos puntos de unión, por ejemplo, un ejemplo de un grupo alquilo difuncional sería $-(CH_2)_n-$ en el que n es un número entero que tiene el grado especificado; un ejemplo de un grupo arilo difuncional sería un radical fenileno (esto es, benceno unido en dos posiciones, por ejemplo, un radical 1,4-fenileno) o bifenilo unido en dos posiciones.

Preferiblemente G^1 no contiene átomos que no son átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno. Preferiblemente, G^1 tiene de 6 a 35 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 30 átomos de carbono. Preferiblemente, el compuesto de fórmula (I) se representa por la fórmula (II)



15

en la que G^2 es un grupo funcional orgánico que no contiene átomo(s) que no sean átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno que tiene de 2 a 22 átomos de carbono. Al comparar la fórmula (II) con la fórmula (I) es claro que para llegar a la fórmula (II), G^1 en la fórmula (I) sería



20 en la que G^2 está unido al átomo de oxígeno representado en la fórmula (III) y al átomo de oxígeno representado en la fórmula (I). Preferiblemente, G^2 es $-(CH_2)_n-$ o $-CH_2ArCH_2-$, siendo n un número entero de 2 a 22 y Ar un grupo arilo C_{6-20} difuncional. Preferiblemente, n es de 2 a 12, preferiblemente de 2 a 10, preferiblemente de 2 a 8, preferiblemente de 4 a 8. Preferiblemente Ar es un grupo arilo C_{6-14} difuncional, preferiblemente C_{6-12} .

25 Preferiblemente, G^1 es alquilo o alquenoilo C_{4-22} , o alcanóilo C_{4-22} , aroilo C_{7-20} o arilalquilo C_{7-20} , preferiblemente alquilo C_{6-20} , alcanóilo C_{6-20} , aroilo C_{7-12} o arilalquilo C_{7-12} ; preferiblemente alquilo C_{8-20} , alcanóilo C_{8-20} o aroilo C_{7-12} . En el procedimiento de esta invención, cada cantidad mínima de cada marcador es como mínimo de 0,01 ppm, preferiblemente como mínimo de 0,02 ppm, preferiblemente como mínimo de 0,05 ppm, preferiblemente de como mínimo 0,1 ppm, preferiblemente como mínimo de 0,2 ppm. La cantidad máxima de cada marcador es de 50 ppm, preferiblemente 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 compuestos de marcadores es de 100 pplm, preferiblemente 70 ppm, preferiblemente 50 ppm, preferiblemente 30 ppm, preferiblemente 20 ppm, preferiblemente 15 ppm, preferiblemente 12 ppm, preferiblemente 10 ppm, preferiblemente 8 ppm, preferiblemente 6 ppm, preferiblemente 4 ppm, preferiblemente 3 ppm, preferiblemente 2 pp., preferiblemente 1 ppm. Preferiblemente, un compuesto marcador no es detectable visualmente en el hidrocarburo de petróleo marcado o combustible líquido derivado biológicamente, esto es, no es posible determinar por observación visual del color u otras características sin ayudas del producto que contiene un compuesto marcador. Preferiblemente, un compuesto marcador es un compuesto que normalmente no está en el

35

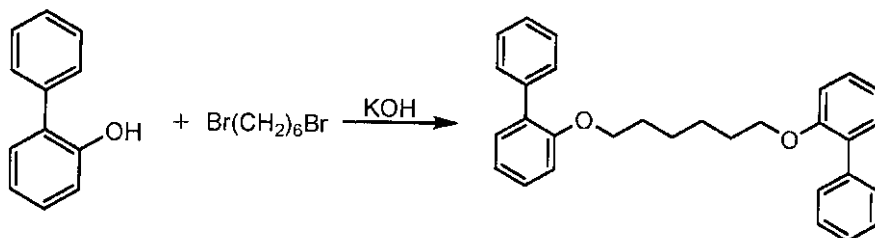
hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente al que se añade, bien como constituyente del hidrocarburo de petróleo o bien como el combustible líquido en si, o como un aditivo usado en él.

Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un valor de log de P de como mínimo 3, siendo P el coeficiente de partición de 1-octanol/agua. Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un log de P de como mínimo 4, preferiblemente de como mínimo 5. Los valores de log de P que no se han determinado experimentalmente y publicado en la bibliografía se pueden estimar usando el método descrito en Meylan, W.M. & Howard, P.H., *J. Pharm.Sci.* vol. 84, págs., 83-92 (1995). Preferiblemente, el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente 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 combustible en bruto, gasolina, combustible diésel, queroseno, combustible de reactor o combustible para calentar; preferiblemente gasolina.

Preferiblemente, los compuestos marcadores se detectan separándolos, al menos parcialmente, de constituyentes de hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente usando una técnica de cromatografía, por ejemplo, cromatografía de líquidos, cromatografía de capa delgada, cromatografía de papel, cromatografía de adsorción, cromatografía de afinidad, electroforesis de capilaridad, cromatografía de intercambio iónico y de exclusión molecular. A la cromatografía sigue al menos uno de: (i) análisis espectral de masas, y (ii) FTIR. 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 derivado biológicamente sin realizar separación alguna. Alternativamente, los compuestos marcadores se pueden concentrar antes del análisis, por ejemplo por destilación de algo de los componentes más volátiles del hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente.

Preferiblemente está presente más de un compuesto marcador. El uso de múltiples compuestos marcadores facilita en el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente la incorporación de información codificada que se puede usar para identificar el origen u otras características del hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente. El código comprende las identidades y cantidades relativas, por ejemplo, ratios de íntegros fijos, de los compuestos marcadores. Para formar el código se pueden usar un marcador, dos marcadores, tres o más compuestos marcadores. Los compuestos marcadores de acuerdo con esta invención se pueden combinar con marcadores de otros tipos, por ejemplo, marcadores detectados por espectrometría de absorción, incluidos los considerados en patente U.S. n.º. 6.811.575; publ. Solic. Pat. De EE.UU. n.º. 2004/0250469 y publ. Solic. Pat. EP n.º. 1.479.749. Los compuestos marcadores se ponen en el hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente directamente, o alternativamente, se ponen en el envase de aditivos que contienen otros compuestos, por ejemplo, aditivos antidesgaste para lubricantes, detergentes para gasolina, etc., y del envase de los aditivos se añade al hidrocarburo de petróleo o combustible líquido derivado biológicamente.

Los compuestos de esta invención se pueden preparar por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, condensación de o-fenilfenol con haluros orgánicos en presencia de base. Por ejemplo, se puede dejar que o-fenilfenol reaccione con un dihaluro alifático de acuerdo con la reacción siguiente



La reacción de o-fenilfenol con monohaluros alifáticos o haluros de alcanilo o aroilo también conduce a compuestos dentro del alcance de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de 1,3-bis((1,1'-bifenil)-2-iloxi)metil)benceno

Un matraz de 100 ml, de 3 bocas, se equipó con agitador magnético, condensador de reflujo, camisa de nitrógeno y una camisa de calentamiento con controlador de la temperatura y un termopar. El matraz se cargó con o-fenilfenol (6,83 g, 0,04 mol), con KOH (2,63 g, 0,04 mol) y con 25 ml de DMSO. La mezcla se agitó a

aproximadamente 35°C durante aproximadamente 3/4 de hora, luego se añadió una solución de α,α' -dicloro-m-xileno (3,52 g, 0,02 mol) en 5 ml de DMSO a la solución oscura a lo largo de aproximadamente 25 minutos. Después de la adición, la mezcla de reacción se calentó a 50°C durante aproximadamente 3 horas y luego se vertió en aproximadamente 400 ml de agua. Se separó un sólido pegajoso blanco. La mezcla se dispersó con aproximadamente 75 ml de dietil éter y se disolvieron los sólidos. Se pasó la mezcla a un embudo separador y se separaron las capas. La capa acuosa se sometió a extracción con 2 x 75 ml de dietil éter. Se combinaron las capas de éter y se lavaron con 1 x 75 ml de solución acuosa saturada de cloruro sódico y luego se secaron sobre sulfato sódico anhidro. Después de filtración, se eliminó el éter por evaporación rotatoria a una temperatura del baño de aproximadamente 60°C/P=3,4 kPa, obteniéndose 8,42 g de un aceite marrón claro, viscoso. Rto. = 95%. La estructura se confirmó por IR, GC/MS y análisis de RMN de ^1H y ^{13}C .

Ejemplos 2-4.

Se siguió un procedimiento idéntico con otros reactantes haluro de bencilo, En cada caso, los IR, GC/MS, RMN de ^1H y ^{13}C eran consistentes con la identidad y pureza del producto.

4,4'-bis((1,1'-bifenil)-2-iloxi)metil)-1,1'-bifenilo: p.f. = 149-151°C, rend. 89,9%, pureza GPC 100%, soluble al 10% en NMP a -10°C.

1,2-bis((1,1'-bifenil)-2-iloxi)metil)benceno; aislado como un aceite, 93% de rto., pureza de 99% de GPC, soluble a 10% en AROMATIC 200, tetralina, NMP, DMAc, dipropilenglicol dimetil éter a -10°.

1,4-bis((1,1'-bifenil)-2-iloxi)metil)benceno; p.f. = 140-142°C; rend. 89,5%, pureza GPC 100%, soluble a 10% en NMP a -10°C.

20 Ejemplo 5: Preparación de 2-(hexadeciloxi)-1,1'-bifenilo

Un matraz de 100 ml, de 3 bocas, se equipó con agitador magnético, condensador de reflujo, camisa de nitrógeno y una camisa de calentamiento con controlador de la temperatura y un termopar. El matraz se cargó con o-fenilfenol (3,42 g, 0,02 mol), con pelets de KOH (1,37 g, 0,02 mol, 85%) y con 15 ml de DMSO. La mezcla se agitó a 100°C bajo nitrógeno hasta que se disolvió todo el KOH (aproximadamente 2 horas). Se enfrió a 70°C la solución oscura, luego se añadieron de una vez los 5,22 g, 0,02 mol, de 1-clorohexadecano. Se observó exotermia a aproximadamente 80°C. Luego se agitó la mezcla de reacción a 75°C durante aproximadamente 7,5 horas; luego se vertió en aproximadamente 500 ml de agua; se separaron sólidos. Después de agitar a temperatura ambiente durante aproximadamente 2 horas, se filtró la mezcla. Se lavaron los sólidos en el filtro con un poco de agua, luego se secaron, obteniéndose 7,58 g de un sólido blanco ceroso. El rendimiento fue de 96%; p.f. = 35-37°C. La estructura se confirmó por IR, GC/MS y análisis de RMN de ^1H y ^{13}C .

Ejemplos 6-8

Se siguió un procedimiento idéntico con otros reactantes haluro de bencilo, En cada caso, los IR, GC/MS, RMN de ^1H y ^{13}C eran consistentes con la identidad y pureza del producto.

2-(dodeciloxi)-1,1'-bifenilo: aislado como aceite, rend. de 89%, pureza GPC de 98%, soluble a 10% en AROMATIC 200, tetralina, dipropilenglicol dimetil éter glicol dimetil éter a -10°.

2-(tetradeciloxi)-1,1'-bifenilo, p.f. 27-29°C, rend. de 90% pureza GPC 99%, soluble a 7.5% en tetralina a -10°C.

2-(octadeciloxi)-1,1'-bifenilo, p.f. = 42-45°C rend de 94%, pureza GPC 90%, soluble <a 5% en tetralina a -10°C.

Ejemplo 9: Preparación de 1,6-bis(1[1'-bifenil]2-iloxi)hexano

Un matraz de 250 ml, de 3 bocas, se equipó con agitador magnético, condensador de reflujo, camisa de nitrógeno y una camisa de calentamiento con controlador de la temperatura y un termopar. El matraz se cargó con o-fenilfenol (6,81 g, 0,04 mol), con pelets de KOH (2,64 g, 0,04 mol, 85%) y con 50 ml de DMSO. La mezcla se agitó a aproximadamente 35°C durante aproximadamente 1½ horas, luego se añadieron en una porción 4,88 g, 0,02 mol de 1,6-dibromohexano. La mezcla de reacción se agitó a aproximadamente 75°C durante aproximadamente 2 horas, luego se vertió en aproximadamente 500 ml de agua. Se formó una suspensión blanca lechosa. La mezcla se suspendió con aproximadamente 100 ml de dietil éter y luego se transfirió a un embudo separador. Se separaron las capas y la capa acuosa se sometió a extracción con 5 x 100 ml de dietil éter. Se combinaron las capas etéreas y la combinación se lavó con 1 x 100 ml de agua y con 1 x 100 ml de solución acuosa saturada de cloruro sódico. Después de secar la solución sobre sulfato magnésico anhidro, se filtró la solución y se eliminó el disolvente por evaporación rotatoria a una temperatura del baño de aproximadamente 60°C/P=3,4 kPa. El

rendimiento de producto fue de 7,06 g (84%) como sólido blanco que tiene un p.f. de 92-95°C. La estructura se confirmó por IR, GC/MS y análisis de RMN de ^1H y ^{13}C .

Ejemplos 10-12

5 Se sigue un procedimiento idéntico con otros reactantes α,ω -dihaloalcano. Cando se proporciona pureza de GPC, los RMN de ^{13}C , IR, GC/MS, eran consistentes con la identidad y pureza del producto.

1,3-bis([1,1'-bifenil]-2-iloxi)propano; no aislado, pureza de GPC 55%.

1,4-bis([1,1'-bifenil]-2-iloxi)butano; p.f. = 62-67°C, rend. 94%, pureza GPC 88%; soluble a 10% en NMP, DMAc, dipropilenglicol dimetil éter a -10°C.

1,2-bis([1,1'-bifenil]-2-iloxi)etano (identificado en la mezcla de reacción por GC/MS).

10 **Ejemplo 13:** Preparación de benzoato de [1,1'-bifenil]-2-ilo

15 Un matraz de 250 ml, de fondo redondo equipado con agitador magnético se cargó con o-fenilfenol (17,0 g, 0,1 mol), tolueno (100 ml) y trietilamina (11,1 g, 0,11 mol, exceso de 10%). Se añadió en porciones cloruro de benzilo (14,7 g, 0,105 mol, exceso de 5%) a lo largo de 15 minutos mientras que se usaba un baño de hielo para ayudar a mantener la temperatura por debajo de 30°C. La mezcla de reacción, inicialmente transparente, se hizo una suspensión blanca al añadir el cloruro de ácido. Después de agitar a temperatura ambiente durante 2,5 horas adicionales, se filtró la suspensión y se limpió por lavado la capa orgánica en un evaporador rotatorio a 60°C/P=3,4 kPa. El aceite amarillo claro cristalizó al enfriar. El producto en bruto se recrystalizó de una mezcla de hexano (100 ml)/tolueno (20 ml), resultando 25,7 g (93,8%) de cristales blancos. La estructura se confirmó usando RMN de ^{13}C , IR, GC/MS,

20 **Datos de Linealidad de GC/MS, Repetitividad y Precisión para el Producto de Ej. 9**

Método de Evaluación para el producto del Ejemplo 9 en cloruro de metileno(DCM)

Material de acopio	Material de acopio (mg/ml)	Material de subacopio (ug/ml)
Prod. Ej. 9	0,43	5,359

10,7 mg en 25 ml de DCM, 0,313 ml mat. de acopio

DCM

Estandar	1	2	3	4	5
Subacopio	200 ul	400 ul	600 ul	800 ul	1000 ul
DMBBP (ug/l)	107	214	322	429	536

25 **Linealidad y Precisión**

Estandar	Conc. (ppb)	Área	Conc. ppb)	% de recuperación
1	107	9269	108,8	101,5
1	107	9199	108,1	100,9
2	214	20070	212,9	99,3
2	214	20940	221,3	103,2
3	322	31420	322,3	100,2
3	322	30863	316,9	98,6

ES 2 613 710 T3

Estandar	Conc. (ppb)	Área	Conc. ppb)	% de recuperación
4	429	41890	423,2	98,7
4	429	41064	415,2	96,9
5	536	55118	550,7	102,8
5	536			

Repetibilidad y Precisión: Estos son los datos para el producto del Ejemplo 9

Concentración	214 ppb			536 ppb		
Rep.	Area	Conc., ppb	% de recuperación	Área	Conc., ppb	% de recuperación
1	18458	197,4	92,1	52024	520,8	97,2
2	18480	197,6	92,2	51175	512,7	95,7
3	18985	202,4	94,4	51443	515,2	96,2
4	19118	203,7	95,0	51266	513,5	95,8
5	18398	196,8	91,8	51288,	513,7	95,9
6	18474	197,5	92,1	51160	512,5	95,6
Media	18652	199,2	92,9	325	514,8	96,1
Desv. Estándar	314	3,02	1,41	0,63	3,14	0,59
RSD	1,68	1,52	1,52		0,61	0,61

Notas:

1.SiM: 422+170

5 2.Disolvente diclorometano (DCM)

Detección GC/MS de producto de Ejemplo 13: Se preparó una solución de 500 ppb en diclorometano. Una inyección de 2 ul de esta mezcla dio un pico fácilmente detectable de un contaje de área de 156313 usando las respuestas combinadas a 105 y 274 amu.

Parámetros de GC para detección

Parámetros	
Columna	VarianVF1701
Temp. máxima °C	300
Longitud, m	30

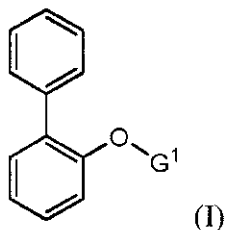
ES 2 613 710 T3

Parámetros	
Caudal, ml/min	0,9
Temp. inicial °C	100
Mantenim. min	3
Grado 1 (°C/min)	10
Temp. final °C	290
Mantenim. min	20

Solubilidad del Producto del Ej.13: Se preparó una solución (10% p/p) en AROMATIC 200 a temperatura ambiente. La solución transparente se puso en una congeladora a -11°C durante 2 semanas. No se produjo cristalización detectable.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para marcar un hidrocarburo de petróleo o combustible biológicamente derivado que está en estado líquido a 20°C, procedimiento que comprende añadir al mencionado hidrocarburo de petróleo o combustible biológicamente derivado como mínimo un compuesto que tiene la fórmula (I)



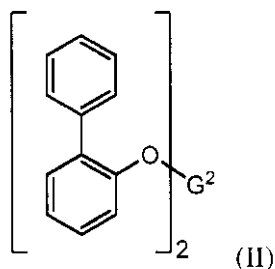
5

en la que G^1 representa un grupo funcional orgánico que tiene de cuatro a cuarenta átomos de carbono, y en el que cada componente de fórmula (I) está presente a un nivel de 0,01 ppm a 50 ppm.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que cada compuesto de fórmula (I) está presente a un nivel de 0,01 ppm a 20 ppm.

10 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que G^1 contiene sólo átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno y tiene de 6 a 35 átomos de carbono.

4. El procedimiento de la reivindicación 3 en el que el compuesto de fórmula (I) está representado por la fórmula (II)



15 en la que G^2 es un grupo funcional orgánico que contiene sólo átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno y que tiene de 2 a 22 átomos de carbono.

5. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que G^2 es $-(CH_2)_n-$ o $-CH_2ArCH_2-$, siendo n un número entero de 2 a 22 y Ar es un grupo arilo C_{6-20} difuncional.

6. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que n es de 2 a 12 y Ar es un grupo arilo C_{6-12} difuncional.

20 7. El procedimiento de la reivindicación 6 en el que cada compuesto de fórmula (II) está presente a un nivel de 0,01 ppm a 10 ppm.

8. El procedimiento de la reivindicación 3 en el que G^1 es alquilo o alquenilo C_{4-22} , alcanoílo C_{4-22} , aroílo C_{7-20} o arilalquilo C_{7-20} .

9. El procedimiento de la reivindicación 8 en el que G^1 es alquilo C_{6-20} , alcanoílo C_{6-20} , aroílo C_{7-12} o arilalquilo C_{7-12} .

25 10. El procedimiento de la reivindicación 9 en el que cada compuesto de fórmula (I) está presente a un nivel de 0,01 ppm a 10 ppm.