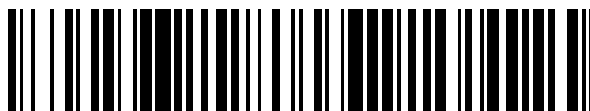


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 378**

51 Int. Cl.:

C10M 171/00 (2006.01)

C07C 43/205 (2006.01)

C10L 1/00 (2006.01)

C10L 1/185 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2015** **PCT/US2015/026821**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015** **WO15171305**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2015** **E 15722807 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019** **EP 3140381**

54 Título: **Éteres de tetraarilmetano como marcadores de combustible**

30 Prioridad:

09.05.2014 US 201461990991 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.01.2020

73 Titular/es:

ROHM AND HAAS COMPANY (50.0%)
100 Independence Mall West
Philadelphia, PA 19106, US y
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)

72 Inventor/es:

GREEN, GEORGE DAVID;
SMITH, WARREN E. y
SWEDO, RAYMOND J.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 738 378 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

Éteres de tetraarilmetano como marcadores de combustible

Esta invención se refiere a un método nuevo para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.

El marcado de hidrocarburos del petróleo y otros combustibles y aceites con diversas clases de marcadores químicos es bien conocido en la técnica. Se ha utilizado un abanico de compuestos para este fin, así como numerosas técnicas para la detección de los marcadores, p. ej., espectroscopía de absorción y espectrometría de masas. Por ejemplo, W02014/008164 describe el uso de aril tritil éteres 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. Se pueden usar combinaciones de marcadores como sistemas de marcado digitales, con las relaciones 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 abordado por esta invención es encontrar marcadores adicionales útiles para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.

Declaración de invención

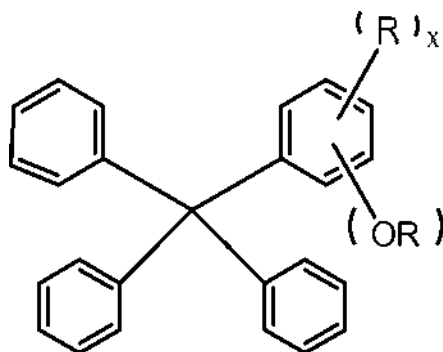
La presente invención proporciona un método para marcar un hidrocarburo del petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente; comprendiendo dicho método añadir a dicho hidrocarburo del petróleo o combustible líquido derivado biológicamente al menos un compuesto que tiene la fórmula $C\{Ph(R^1)_i(OR^2)_j\}_2\{Ph(R^3)_m(OR^4)_n\}\{Ph(R^5)_o(OR^6)_p\}$, en donde Ph representa un anillo de benceno; R^1 , R^3 y R^5 son independientemente alquilo C_1 - C_{18} o heteroalquilo C_4 - C_{18} ; R^2 , R^4 y R^6 son independientemente alquilo C_1 - C_{18} o heteroalquilo C_4 - C_{18} ; i, m, n, o y p son independientemente cero, uno o dos; y j es uno o dos; en donde cada compuesto que tiene la fórmula $C\{Ph(R^1)_i(OR^2)_j\}_2\{Ph(R^3)_m(OR^4)_n\}\{Ph(R^5)_o(OR^6)_p\}$ está presente a un nivel de 0,01 ppm a 20 ppm.

Descripción detallada

Los porcentajes son porcentajes en peso (% en peso) y las temperaturas están en °C, a menos que se especifique de otro modo. El trabajo experimental se lleva a cabo a temperatura ambiente (20-25 °C), a menos que se especifique de otro modo. Las concentraciones se expresan indistintamente en partes por millón ("ppm") calculadas en términos de peso/peso o en términos de peso/volumen (mg/L); preferiblemente en términos de peso/volumen. El término "hidrocarburo del petróleo" se refiere a productos que tienen una composición predominantemente de hidrocarburo, aunque pueden contener cantidades secundarias de oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo; los hidrocarburos del petróleo incluyen crudos, así como productos derivados de procedimientos de refinado del petróleo; incluyen, por ejemplo, crudo, aceite lubricante, fluido hidráulico, líquido de frenos, gasolina, gasóleo, queroseno, combustible para reactores y combustible para calefacción. Los compuestos marcadores de esta invención se pueden añadir a un hidrocarburo del petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente; ejemplos de este son el biodiésel, etanol, butanol, etil terc-butil éter o mezclas de los mismos. Una sustancia se considera un líquido si está en estado líquido a 20 °C. Un combustible de biodiésel es un combustible derivado biológicamente que contiene una mezcla de ésteres de alquilo de ácido grasos, especialmente ésteres de metilo. El combustible de biodiésel se produce habitualmente mediante transesterificación de aceites vegetales indistintamente vírgenes o 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 del petróleo, p. ej., "gasohol". Un grupo "alquilo" es un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido que tiene de uno a veintidós átomos de carbono en una disposición lineal, ramificada o cíclica. La sustitución sobre grupos alquilo de uno o más grupos OH o alcoxi está permitida; otros grupos pueden estar permitidos cuando se especifique en otra parte en la presente memoria. Preferiblemente, los grupos alquilo son saturados. Preferiblemente, los grupos alquilo no están sustituidos. Preferiblemente, los grupos alquilo son lineales o ramificados, es decir, acíclicos. Preferiblemente, cada sustituyente alquilo no es una mezcla de diferentes grupos alquilo, es decir, comprende al menos 98 % de un grupo alquilo particular. Un grupo "heteroalquilo" es un grupo alquilo en el que uno o más grupos metileno se han sustituido por O o S. Preferiblemente, los grupos heteroalquilo contienen de uno a seis átomos de O o S, preferiblemente de uno a cuatro, preferiblemente de uno a tres. Los grupos metileno sustituidos por O o S estaban enlazados a otros dos átomos de carbono en el grupo alquilo correspondiente. Preferiblemente, los grupos heteroalquilo no contienen átomos de S. Preferiblemente, los grupos heteroalquilo son saturados. Los grupos alquilo se pueden sustituir por grupos OH o alcoxi C_1 - C_{18} , preferiblemente grupos OH o alcoxi C_1 - C_6 , preferiblemente grupos hidroxilo o alcoxi C_1 - C_4 . Los ejemplos de grupos heteroalquilo incluyen oligómeros de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno que tienen dos a seis unidades del óxido de alquilenol (preferiblemente dos a cuatro, preferiblemente dos o tres) y un grupo hidroxilo o alcoxi C_1 - C_6 terminal (preferiblemente hidroxilo o alcoxi C_1 - C_4 , preferiblemente hidroxilo o metoxi, preferiblemente hidroxilo); un ejemplo de un oligómero de óxido de etileno es - $\{(CH_2)_2O\}_xR$, donde x es un número entero de dos a seis y R es hidrógeno o alquilo C_1 - C_6 . Preferiblemente, j es de dos a cuatro, preferiblemente dos o tres. Preferiblemente, R es hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 , preferiblemente hidrógeno o metilo, preferiblemente hidrógeno. Preferiblemente, los compuestos de esta invención contienen elementos en sus proporciones isotópicas presentes en la naturaleza.

Los compuestos usados en la presente invención se definen mediante la fórmula $C\{Ph(R^1)_i(OR^2)_j\}_2\{Ph(R^3)_m(OR^4)_n\}\{Ph(R^5)_o(OR^6)_p\}$, en donde j es uno o dos. Por lo tanto, las materias reivindicadas excluyen compuestos en los que la única sustitución sobre los cuatro anillos de benceno de la fórmula se produce en

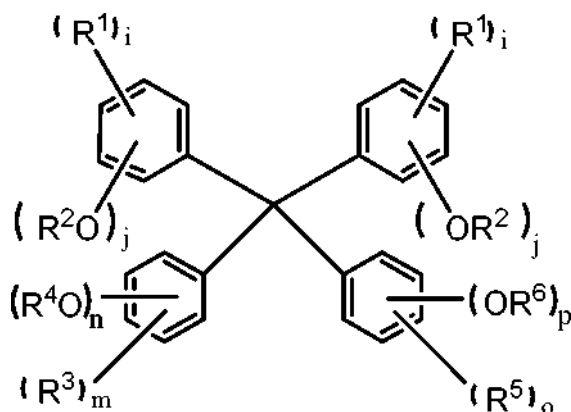
un anillo. Los compuestos excluidos del alcance de la protección incluyen aquellos que tienen la estructura



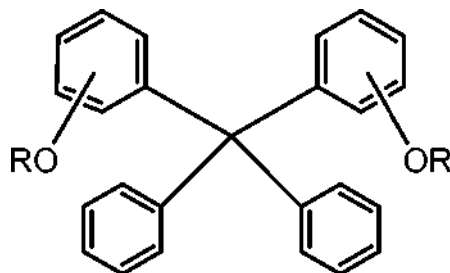
donde "R" indica cualquiera de los sustituyentes alquilo definidos en la presente memoria y x e y pueden ser cero, uno o dos. Los compuestos definidos en la presente memoria no podrían tener tal estructura si j es uno o dos porque hay dos anillos de benceno que tienen sustituyentes con este subíndice, por lo que, si j es uno o dos, habría al menos un sustituyente sobre dos o más anillos.

Preferiblemente, al menos uno de R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ tiene al menos tres átomos de carbono, preferiblemente al menos cuatro átomos de carbono, preferiblemente al menos cinco. Preferiblemente, todos los grupos "R" sobre el compuesto tienen colectivamente al menos seis átomos de carbono, preferiblemente al menos ocho, preferiblemente al menos diez, preferiblemente al menos doce; preferiblemente no más de treinta y cinco, preferiblemente no más de treinta, preferiblemente no más de veinticinco. En una realización preferida, j es dos. Preferiblemente, R¹, R³ y R⁵ son independientemente alquilo C₁-C₁₆ o heteroalquilo C₄-C₁₆, preferiblemente alquilo C₁-C₁₆, preferiblemente alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente alquilo C₃-C₁₂, preferiblemente C₃-C₈, preferiblemente alquilo C₄-C₁₂. Preferiblemente, R¹, R³ y R⁵ son saturados. Preferiblemente, R¹, R³ y R⁵ son lineales o ramificados. Preferiblemente, R², R⁴ y R⁶ son independientemente alquilo C₁-C₁₆ o heteroalquilo C₄-C₁₆, preferiblemente alquilo C₁-C₁₆, preferiblemente alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente alquilo C₃-C₁₂, preferiblemente C₃-C₈, preferiblemente alquilo C₄-C₁₂. Preferiblemente, R², R⁴ y R⁶ son saturados. Preferiblemente, R², R⁴ y R⁶ son lineales o ramificados.

Los compuestos de esta invención se pueden representar como se indica a continuación:



Preferiblemente, cuando j es uno e i, m, n, o y p son cero, entonces R² no es alquilo C₉-C₁₁. Esto excluye compuestos en los que los únicos sustituyentes son dos grupos alcoxi C₉-C₁₁, uno sobre cada uno de dos anillos de benceno. Los compuestos excluidos tendrían la estructura



donde, en este caso, "R" indica un grupo alquilo C₉-C₁₁. Preferiblemente, estas condiciones excluyen grupos alquilo C₈-C₁₂.

Cuando se usan los compuestos descritos en la presente memoria como marcadores, preferiblemente la cantidad mínima de cada compuesto añadido a un líquido para marcarlo es al menos 0,01 ppm, preferiblemente al menos 0,02 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, la cantidad total máxima de compuestos marcadores es 100 ppm, 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 ppm, preferiblemente 1 ppm. Preferiblemente, un compuesto marcador no es detectable por medios visuales en el hidrocarburo del petróleo o combustible líquido derivado biológicamente marcado, es decir, no es posible determinar mediante observación visual sin ayuda el color u otras características que contiene un compuesto marcador. Preferiblemente, un compuesto marcador es uno que no está presente normalmente en el hidrocarburo del petróleo o combustible líquido derivado biológicamente marcado al que se añade, indistintamente como un constituyente del hidrocarburo del petróleo o combustible líquido derivado biológicamente o como un aditivo usado en el mismo.

Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un valor de log P de al menos 3, donde 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 y descrito experimentalmente en la bibliografía se pueden estimar usando el método descrito por Meylan, W.M & Howard, P.H., *J. Pharm. Sci.*, vol. 84, páginas 83-92 (1995). Preferiblemente, el hidrocarburo del petróleo o combustible líquido derivado biológicamente es un hidrocarburo del petróleo, combustible de biodiésel o combustible de etanol; preferiblemente un hidrocarburo del petróleo o combustible de biodiésel; preferiblemente un hidrocarburo del petróleo; preferiblemente crudo, gasolina, gasóleo, queroseno, combustible para reactores o combustible para calefacción, preferiblemente gasolina.

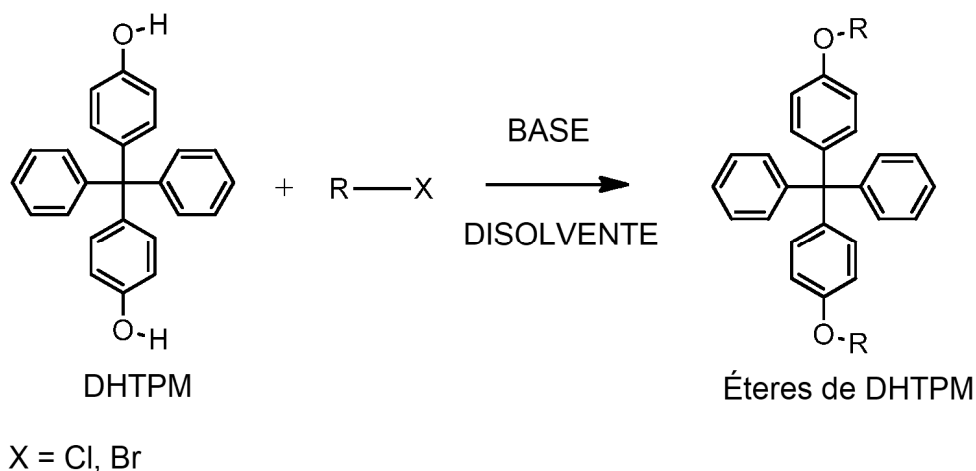
Preferiblemente, los compuestos marcadores se detectan separándolos al menos parcialmente de los constituyentes del hidrocarburo del petróleo o combustible líquido derivado biológicamente usando una técnica cromatográfica, p. ej., cromatografía de gases, cromatografía de líquidos, cromatografía en capa fina, cromatografía sobre papel, cromatografía de adsorción, cromatografía de afinidad, electroforesis capilar, cromatografía de intercambio iónico y de exclusión molecular. La cromatografía va seguida de al menos uno de: (i) análisis espectral de masas, y (ii) IRTF. Las identidades de los compuestos marcadores preferiblemente se determinan mediante análisis espectral de masas. Preferiblemente, el análisis espectral de masas se usa para detectar los compuestos marcadores en el hidrocarburo del petróleo o combustible líquido derivado biológicamente sin realizar ninguna separación. Alternativamente, los compuestos marcadores se pueden concentrar antes del análisis, p. ej., destilando alguno de los componentes más volátiles de un hidrocarburo del petróleo o combustible líquido derivado biológicamente.

Preferiblemente, está presente más de un compuesto marcador. El uso de múltiples compuestos marcadores facilita la incorporación al hidrocarburo del petróleo o combustible líquido derivado biológicamente de información codificada que se puede usar para identificar el origen y otras características del hidrocarburo del petróleo o combustible líquido derivado biológicamente. El código comprende las identidades y cantidades relativas, p. ej., relaciones de números enteros fijas, de los compuestos marcadores. Se pueden usar uno, dos, tres o más compuestos marcadores para formar el código. Los compuestos marcadores según esta invención se pueden combinar con marcadores de otros tipos, p. ej., marcadores detectados mediante espectrometría de absorción, que incluyen los descritos en la patente de EE. UU. n.º 6,811,575; la solicitud de patente de EE. UU. con n.º de publicación 2004/0250469 y la solicitud de patente europea con n.º de publicación 1,479,749. Los compuestos marcadores se colocan en el hidrocarburo del petróleo o combustible líquido derivado biológicamente directamente o, alternativamente, se colocan en un paquete de aditivos que contiene otros compuestos, p. ej., aditivos antidesgaste para lubricantes, detergentes para gasolina, etc., y el paquete de aditivos se añade al hidrocarburo del petróleo o combustible líquido derivado biológicamente.

Los compuestos de esta invención se pueden preparar mediante métodos conocidos en la técnica, p. ej., permitiendo que un benceno sustituido (sustituido con grupos alquilo y/o hidroxilo) reaccione con un tetrahaluro de carbono y un ácido de Lewis para formar un precursor de dihalobenzofenona sustituido, permitiendo a continuación que dicho precursor reaccione con otro benceno sustituido para formar un tetrafenilmetano sustituido. Los grupos hidroxilo sobre el tetrafenilmetano sustituido se pueden convertir en éteres de alquilo mediante reacción con, p. ej., un haluro de alquilo, en presencia de una base, p. ej., hidróxidos de metal alcalino, preferiblemente en un disolvente aprótico polar, p. ej., DMSO, NMP, DMAc. Otro método comprende permitir que una benzofenona sustituida, que puede ser asimétrica, reaccione con un agente halogenante, p. ej., pentacloruro de fósforo, para formar un diclorodifenilmetano, seguido de reacción con un fenol sustituido o no sustituido en condiciones de Friedel-Crafts.

Ejemplos

Síntesis de éteres de 4,4'-dihidroxitetrafenilmetano (DHTPM)



1) Bis(4-(pentiloxi)fenil)difenilmetano (BPentTPM): Un matraz de 3 bocas de 125 mL se equipó con un agitador magnético, un condensador de reflujo con colchón de nitrógeno, y una manta calefactora con un regulador de temperatura y un termopar. El matraz se cargó con 3,54 gramos (0,01 moles) de 4,4'-dihidroxi-tetrafenilmetano (DHTPM), 1,35 gramos (0,02 moles) de gránulos de hidróxido de potasio (KOH) y 40 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). La mezcla se agitó en atmósfera de nitrógeno y se calentó a 100 °C. El KOH se disolvió completamente cuando la temperatura alcanzó 100 °C. La mezcla de reacción se enfrió por debajo de 50 °C y a continuación se añadieron 2,48 mL (d 1,218; 3,02 gramos; 0,02 moles) de 1-bromopentano en una sola porción. Se observó una exoterma de aproximadamente 8 °C. La mezcla de reacción se calentó a continuación a 70-75 °C, supervisando la reacción mediante análisis de CEM. Los sólidos empezaron a separarse de la mezcla tan pronto como la temperatura de la mezcla de reacción alcanzó aproximadamente 60 °C. Después de 3 horas a 70-75 °C, la mezcla de reacción se vertió en aproximadamente 250 mL de agua que contenía aproximadamente 25 gramos de cloruro de sodio y unos cuantos gránulos de KOH. Se añadió tolueno (aproximadamente 150 mL) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 30 minutos. La mezcla se transfirió a un embudo de decantación y se separaron las capas. La capa acuosa inferior se extrajo con 1 x 50 mL de tolueno. Las capas de tolueno se combinaron y se lavaron con 1 x 50 mL de solución acuosa saturada de cloruro de sodio y a continuación se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro. La mezcla de tolueno se filtró y el disolvente se eliminó mediante rotaevaporación para proporcionar 4,35 gramos (rendimiento de 88,2 %) de BPentTPM como un sólido cristalino marrón claro. *pf* = 110-113 °C. La estructura del producto se confirmó mediante análisis de IR, RMN y CG/EM.

2) Bis(4-(hexiloxi)fenil)difenilmetano (BHexTPM): Este éter se sintetizó como se describió anteriormente a partir de 3,52 gramos (0,01 moles) de DHTPM, 1,34 gramos (0,02 moles) de KOH, 25 mL de DMSO y 2,81 mL (d 1,176; 3,30 gramos; 0,02 moles) de 1-bromohexano. La mezcla de reacción se calentó a 70-75 °C durante 3 horas después de la adición del bromuro. El rendimiento de producto como un sólido beis fue 4,64 gramos (89,1 %). *pf* = 120-122 °C. La estructura del producto se confirmó mediante análisis de IR, RMN y CG/EM.

3) Bis(4-(heptiloxi)fenil)difenilmetano (BHeptTPM): Este éter se sintetizó como se describió anteriormente a partir de 3,53 gramos (0,01 moles) de DHTPM, 1,34 gramos (0,02 moles) de KOH, 40 mL de DMSO y 3,14 mL (d 1,14; 3,58 gramos; 0,02 moles) de 1-bromoheptano. La mezcla de reacción se calentó a 70-75 °C durante 5,5 horas después de la adición del bromuro. El rendimiento de producto como un sólido cristalino beis fue 5,06 gramos (92,2 %). *pf* = 103-105 °C. La estructura del producto se confirmó mediante análisis de IR, RMN y CG/EM.

4) Bis(4-(octiloxi)fenil)difenilmetano (BOctTPM): Este éter se sintetizó como se describió anteriormente a partir de 3,53 gramos (0,01 moles) de DHTPM, 1,4 gramos (0,029 moles) de KOH, 40 mL de DMSO y 3,45 mL (d 1,118; 3,86 gramos; 0,02 moles) de 1-bromooctano. La mezcla de reacción se calentó a 70-75 °C durante 8 horas después de la adición del bromuro. Los análisis de CEM indicaron la presencia de algo de DHTPM residual. Después de la preparación, la cantidad de KOH presente en la solución acuosa se aumentó de unos cuantos gránulos a aproximadamente 5 gramos y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche en lugar de durante solo 30 minutos. El rendimiento de producto como un sólido cristalino beis fue 5,29 gramos (91,7 %). *pf* = 84,5-86,5 °C. La estructura del producto se confirmó mediante análisis de IR, RMN y CG/EM.

Análisis

1. Análisis de IR: Los análisis de IR se realizaron usando un espectrómetro de IRTF Nicolet 560. Para muestras líquidas, se depositó una gota pequeña como una película pura entre dos placas de KBr. Para muestras sólidas, se

prensaron dispersiones de KBr. El espectro IR se obtuvo en el modo de transmisión de 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Se usó una función de apodización de tipo Happ-Genzel.

2. Análisis de RMN: Se obtuvieron los espectros de RMN ^1H y ^{13}C usando un espectrómetro de RMN Bmker 200 que funcionaba a 4,7 T. Los espectros de ^1H se obtuvieron usando un tiempo de acumulación de 8,2 segundos y una anchura de barrido de 2,0 KHz; los espectros de ^{13}C se obtuvieron a un tiempo de acumulación de 4,7 segundos y una anchura de barrido de 7,0 KHz. Normalmente, se usó metanol- d_4 como disolvente. Se usaron como referencia para los desplazamientos químicos las resonancias del disolvente a 3,30 ppm para ^1H y a 59,05 ppm para ^{13}C .

3. Análisis de CEM: Los análisis de CEM para seguir el progreso de las reacciones de síntesis y para determinar la pureza del producto se realizaron usando un CLAR PerkinElmer Serie 200. Se usaron dos columnas de pLgel de Polymer Laboratories en serie: 1) 300 mm x 7,5 mm, 3 μ , 100 Å y 2) 300 mm x 7,5 mm, 5 μ , 50 Å. Estas dos columnas estuvieron precedidas de una precolumna. Las columnas se mantuvieron a 35 °C. La fase móvil fue 100 % THF a un caudal de 2 mL/minuto. La detección UV fue a 270 nm. El tiempo de ejecución del programa fue 10 minutos.

4. Análisis de CG/EM: Estos análisis proporcionaron el tiempo de retención por CG y los datos de fragmentación por EM, y se realizaron usando un sistema de CG Hewlett Packard Modelo 6890 con un detector selectivo de masas Agilent que funcionaba en modo de ionización por impacto electrónico (IIE) y en modo de ionización química positiva (IQP). El gas portador para el modo IIE fue helio a aproximadamente 1 mL/minuto. El metano se usó como gas portador para el modo IQP. La columna fue una película de J&W Scientific DB-5MS de 30 metros x 0,25 mm x 1 μm . La temperatura inicial del horno fue 60 °C con un tiempo de mantenimiento de 5 minutos. La temperatura se incrementó a 10 °C/minuto hasta 220 °C con un mantenimiento de 2 minutos, y a continuación se incrementó a 20 °C/minuto hasta 290 °C. La temperatura del inyector fue 225 °C. El tamaño de muestra fue 1 μL para el modo IIE y 1 μL para el modo IQP. La relación de separación fue 50:1.

5. Puntos de fusión: Los puntos de fusión se determinaron usando un aparato Mel-Temp y no están corregidos.

Detección y estudio de linealidad para BHexTPM

Instrumento: CG 6890 con DSM 5973 y muestreador automático 7683B

Puerto de inyección: 280 °C, inyección de 3 μL , no fraccionado

Columna: película DB-35 de 15 m, DI 0,255 mm, 0,25 μm

Flujo: 1,4 mL/min de He

Horno: 100 °C, mantenimiento 0 min, incremento de 20 °C/min hasta 280 °C, mantenimiento 10 min, incremento de 20 °C/min hasta 340 °C, mantenimiento 5 min

Línea de transferencia aux: 280 °C Retardo del disolvente: 17 min

Modo de detección de masas: modo MSI, para iones 343,3, 443,4, 520,4 (0,7-0,9 amu)

Tiempo de parada: 100 ms

Fuente de EM: IIE, 250 °C

Cuadrupolo de EM: 200 °C

Dilución de la muestra:

Materia prima 1: 10 mg de BHexTPM disueltos en 25 mL de xileno

Materia prima 2: 0,5 mL de Materia prima 1 diluidos a 25 mL en xileno

1000 ppb: 1,25 mL de Materia prima 2 diluidos a 10 mL en gasóleo turco

500 ppb: 625 μL de Materia prima 2 diluidos a 10 mL en gasóleo turco

250 ppb: 312,5 μL de Materia prima 2 diluidos a 10 mL en gasóleo turco

100 ppb: 1 mL de materia prima 1000 ppb diluido a 10 mL en gasóleo turco

50 ppb: 1 mL de materia prima 500 ppb diluido a 10 mL en gasóleo turco

ES 2 738 378 T3

<u>ppb</u>	<u>Tiempo</u> <u>de ret.</u>	<u>Anchura</u>	<u>Área</u>	<u>Tiempo de</u> <u>inicio</u>	<u>Tiempo de</u> <u>finalización</u>
1000	23,000	0,066	9887889	22,911	23,192
500	23,000	0,071	5125725	22,907	23,298
250	23,001	0,072	2493155	22,907	23,274
100	23,000	0,074	1039475	22,854	23,298
50	22,998	0,07	507502	22,854	23,274

Resultados del análisis de regresión lineal: Área = 9888,8 X concentración + 53010; $R^2 = 0,996$

ESTRUCTURA

<u>pf. °C</u>	<u>TIEMPO DE RET POR CG (min)</u>	<u>EM</u> <u>Masas</u>	<u>Solubilidad</u> <u>a 10 % a</u> <u>-10 °C</u>	<u>TIEMPO DE</u>
				<u>RET POR</u> <u>CEM</u> <u>(MIN)</u>
BPentTPM PF 492,69	110-	492, 415		
	113	329		6,8
BHexTPM PF 520,74	120-	520, 433		
	122	343		6,68
BHeptTPM PF 548,80	103-	548, 471		
	105	357		6,61
BOctTPM PF 576,85	84,5-86,5	576, 499 371		6,57

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para marcar un hidrocarburo del petróleo o un combustible líquido derivado biológicamente; comprendiendo dicho método añadir a dicho hidrocarburo del petróleo o combustible líquido derivado biológicamente al menos un $C\{Ph(R^1)_i(OR^2)_j\}_2\{Ph(R^3)_m(OR^4)_n\}\{Ph(R^5)_o(OR^6)_p\}$, en donde Ph representa un anillo de benceno; R^1 , R^3 y R^5 son independientemente alquilo C_1-C_{18} o heteroalquilo C_4-C_{18} ; R^2 , R^4 y R^6 son independientemente alquilo C_1-C_{18} o heteroalquilo C_4-C_{18} ; i, m, n, o y p son independientemente cero, uno o dos; y j es uno o dos; en donde cada compuesto que tiene la fórmula $C\{Ph(R^1)_i(OR^2)_j\}_2\{Ph(R^3)_m(OR^4)_n\}\{Ph(R^5)_o(OR^6)_p\}$ está presente a un nivel de 0,01 ppm a 20 ppm.
- 10 2. El método de la reivindicación 1 en el que todos los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 colectivamente tienen un total de ocho a treinta y cinco átomos de carbono.
3. El método de la reivindicación 2 en el que al menos uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 tiene al menos tres átomos de carbono.
4. El método de la reivindicación 3 en el que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son independientemente alquilo C_1-C_{16} .
- 15 5. El método de la reivindicación 4 en el que cada compuesto que tiene la fórmula $C\{Ph(R^1)_i(OR^2)_j\}_2\{Ph(R^3)_m(OR^4)_n\}\{Ph(R^5)_o(OR^6)_p\}$ está presente a un nivel de 0,01 ppm a 10 ppm.
6. El método de la reivindicación 5 en el que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son saturados y acíclicos.
7. El método de la reivindicación 1 en el que al menos uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 tiene al menos tres átomos de carbono.
8. El método de la reivindicación 7 en el que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son independientemente alquilo C_1-C_{16} .
- 20 9. El método de la reivindicación 8 en el que cada compuesto que tiene la fórmula $C\{Ph(R^1)_i(OR^2)_j\}_2\{Ph(R^3)_m(OR^4)_n\}\{Ph(R^5)_o(OR^6)_p\}$ está presente a un nivel de 0,01 ppm a 10 ppm.