



(11)

EP 3 436 552 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
12.05.2021 Bulletin 2021/19

(51) Int Cl.:
C10L 1/00 ^(2006.01) **C10L 1/16** ^(2006.01)
C10L 1/185 ^(2006.01) **C10L 1/20** ^(2006.01)
C10L 10/04 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **17717209.5**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2017/050517

(22) Date de dépôt: **09.03.2017**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2017/168066 (05.10.2017 Gazette 2017/40)

(54) **UTILISATION DE DERIVES DE TRIARYLBENZENE COMME TRACEURS DE MARQUAGE DE CARBURANTS ET COMBUSTIBLES LIQUIDES, CARBURANTS ET COMBUSTIBLES LIQUIDES CONTENANT DE TELS DERIVES ET PROCEDES CORRESPONDANTS**

VERWENDUNG VON TRIARYLBENZENDERIVATEN ALS TRACER ZUR MARKIERUNG VON FLÜSSIGEN KRAFTSTOFFEN UND MOTORKRAFTSTOFFEN, FLÜSSIGE KRAFTSTOFFE UND MOTORKRAFTSTOFFE MIT SOLCHEN DERIVATEN UND ENTSPRECHENDE PROZESSE

USE OF TRIARYLBENZENE DERIVATIVES AS TRACERS FOR MARKING LIQUID FUELS AND MOTOR FUELS, LIQUID FUELS AND MOTOR FUELS CONTAINING SUCH DERIVATIVES AND CORRESPONDING PROCESSES

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(56) Documents cités:
**WO-A1-2012/153132 WO-A1-2012/177987
US-A1- 2005 019 939**

(30) Priorité: **30.03.2016 FR 1652729**

(43) Date de publication de la demande:
06.02.2019 Bulletin 2019/06

(73) Titulaire: **Etablissements Steiner
27950 Saint-Marcel (FR)**

(72) Inventeur: **PAYS, Christophe
27670 Le Bosc-Roger-en-Roumois (FR)**

(74) Mandataire: **Cabinet Chaillot
16/20, avenue de l'Agent Sarre
B.P. 74
92703 Colombes Cedex (FR)**

- **YAN-LI XU ET AL: "Regioselective Synthesis of 1,3,5-Substituted Benzenes via the InCl 3 /2-Iodophenol-Catalyzed Cyclotrimerization of Alkynes", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 76, no. 20, 21 octobre 2011 (2011-10-21), pages 8472-8476, XP055320091, US ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/jo201010d**
- **KIRAN PHATANGARE ET AL: "Highly efficient and novel method for synthesis of 1,3,5-Triarylbenzenes from acetophenones", SYNTHETIC COMMUNICATIONS, vol. 39, no. 22, 2009, pages 4117-4121, XP002764292, DOI: 10.1080/00397910902885533**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 3 436 552 B1

Description

[0001] La présente invention concerne l'utilisation de dérivés de triarylbenzène comme traceurs de marquage pour les carburants et combustibles liquides ; les carburants et combustibles liquides contenant de tels dérivés ; un procédé de marquage de carburants et combustibles liquides par de tels dérivés ; et un procédé pour déterminer si des carburants ou combustibles liquides contenant initialement ces traceurs ont été falsifiés, utilisés de manière illégale ou volés.

[0002] Le marquage des carburants et combustibles liquides avec différents types de marqueurs chimiques est bien connu dans l'art. Des composés variés ont été utilisés à cette fin, ainsi que de nombreuses techniques d'analyse pour la détection des marqueurs (par exemple, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse). Une application importante consiste à marquer les carburants combustibles selon leur niveau de taxation. L'élimination délibérée du traceur à des fins illégales est une question importante. Comme les traceurs étaient des colorants jusqu'à présent, les « méthodes d'élimination » ont été appelées « méthodes de blanchiment ». Ces méthodes sont physiques (par exemple : adsorption sur charbon ou sur gel de silice) ou chimique (par exemple : traitement acide ou basique). Par conséquent, ces marqueurs doivent être résistants à de telles méthodes d'élimination, être entièrement compatibles avec les carburants et combustibles liquides, et être identifiables par une méthode analytique appropriée.

[0003] La fraude concernant les carburants ou combustibles liquides recouvre différents agissements : la falsification par blanchiment ou par coupage, l'usage illégal, la contrebande et le vol. La falsification par blanchiment concerne la transformation d'un carburant ou combustible liquide à bas taux de taxation en carburant ou combustible liquide à taux de taxation plus élevé, par exemple - en France - la transformation du fioul domestique en gazole. La falsification par coupage concerne la dilution d'un carburant ou combustible liquide à fort taux de taxation par un carburant ou combustible liquide à bas taux de taxation. L'usage illégal concerne l'utilisation illégale d'un carburant ou combustible liquide à bas taux de taxation en lieu et place d'un carburant ou combustible liquide à taux de taxation plus élevé. La contrebande concerne l'achat d'un carburant ou combustible liquide à bas taux de taxation dans un pays pour le revendre dans un autre pays où les taxes sont plus élevées.

[0004] WO2012/153132 A1 décrit des marqueurs organiques aromatiques substitués par au moins un brome et/ou un atome de fluor, et/ou un ou plusieurs groupe fluoroalkyle. La combustion des carburants marqués avec de tels composés peut produire du bromure d'hydrogène et/ou du fluorure d'hydrogène dans les gaz de combustion. Le bromure et le fluorure d'hydrogène sont connus pour être particulièrement corrosifs pour le moteur. Le fluorure d'hydrogène est bien connu pour être hautement toxique pour les personnes et l'environnement.

[0005] WO2014/008164 décrit des éthers d'aryle et d'alkyle tritylé comme traceurs pour le marquage des hydrocarbures. De tels traceurs apparaissent comme ne présentant pas une bonne résistance aux méthodes d'élimination précitées.

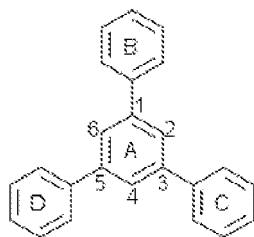
[0006] US 5 981 283 A décrit l'utilisation d'une grande variété de composés organiques pour le marquage des produits pétroliers parmi lesquels le 1,3,5-triphénylbenzène. Ce composé traceur apparaît comme ne présentant pas une bonne résistance aux méthodes d'élimination précitées.

[0007] US 7 858 373 décrit l'utilisation d'une variété de composés organiques pour une utilisation dans le marquage des carburants liquides tels que les hydrocarbures et les huiles. Des combinaisons de marqueurs peuvent être utilisées comme systèmes de marquage numérique, le rapport de la concentration de chaque marqueur formant un code du produit marqué.

[0008] Il subsiste donc encore un besoin de marqueurs chimiques supplémentaires compatibles avec les carburants et combustibles liquides, détectables dans un tel milieu complexe et résistants aux méthodes physiques et chimiques de blanchiment, au moins à la méthode physique de blanchiment par le charbon actif et/ou par la silice.

[0009] De manière surprenante, il a été découvert que certains triarylbenzènes sont particulièrement efficaces pour le marquage des carburants et combustibles liquides. De plus, il a été montré que ces triarylbenzènes sont particulièrement résistants aux tentatives de blanchiment chimique et physique. En outre, la plupart de ces triarylbenzènes ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène et la combustion de ces composés utilisés comme marqueurs ne produit que du dioxyde de carbone et de l'eau.

[0010] La présente invention a donc d'abord pour objet l'utilisation comme traceur de marquage de carburants et combustibles liquides d'au moins un composé de Formule I :



Formule I

dans laquelle :

- le noyau benzénique A est facultativement substitué dans au moins une des positions 2, 4 ou 6 par :
 - un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 - C_{18} , facultativement substitué par au moins un halogène et/ou facultativement interrompu par au moins un oxygène ; ou
 - un radical alcoxy, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 - C_{18} , facultativement substitué par au moins un halogène et/ou facultativement interrompu par au moins un oxygène ; ou
 - un radical alcényle, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_2 - C_{18} , facultativement substitué par au moins un halogène et/ou facultativement interrompu par au moins un oxygène ;
 - les noyaux benzéniques B, C et D sont substitués, indépendamment les uns des autres, dans au moins une position *ortho*, *méta* ou *para* par rapport au noyau benzénique A par :
 - un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 - C_{18} , facultativement substitué par au moins un halogène et/ou facultativement interrompu par au moins un oxygène ; ou
 - un radical alcoxy, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 - C_{18} , facultativement substitué par au moins un halogène et/ou facultativement interrompu par au moins un oxygène ; ou
 - un radical alcényle, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_2 - C_{18} , facultativement substitué par au moins un halogène et/ou facultativement interrompu par au moins un oxygène ; ou
 - un halogène ;
- au moins un noyau benzénique B, C et D pouvant par ailleurs comporter un cycle aliphatique à 5-7 chaînons accolé à celui-ci, par exemple un cycle à 6 chaînons,

à la condition que, lorsque le noyau benzénique A n'est pas substitué et que les noyaux benzéniques B, C et D sont chacun substitués par un méthyle, ce dernier n'est pas en position *para* par rapport au noyau benzénique A.

[0011] On notera que, dans la Formule 1, tout atome peut être remplacé par l'un de ses isotopes.

[0012] De préférence, le noyau benzénique A est non substitué ou substitué par alcoxy en C_1 - C_{18} .

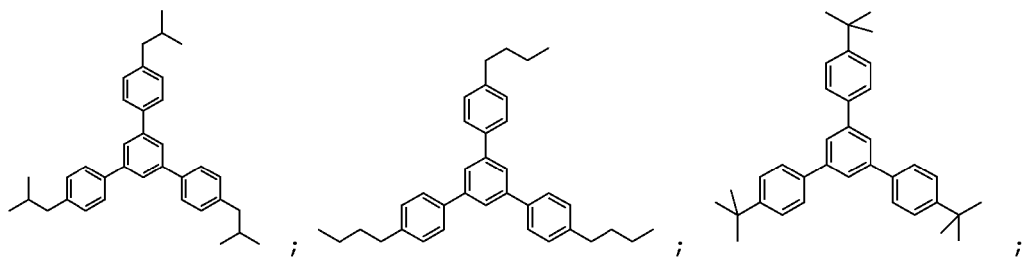
[0013] De préférence, les noyaux benzéniques B, C et D sont substitués par :

- un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, en C_1 - C_{18} , notamment en C_1 - C_{12} , en particulier en C_1 - C_6 , facultativement substitué par au moins un halogène ; ou
- au moins un halogène.

[0014] Un halogène entrant dans la définition de la Formule I peut être F, Cl, Br et I, et en particulier F, Cl et Br.

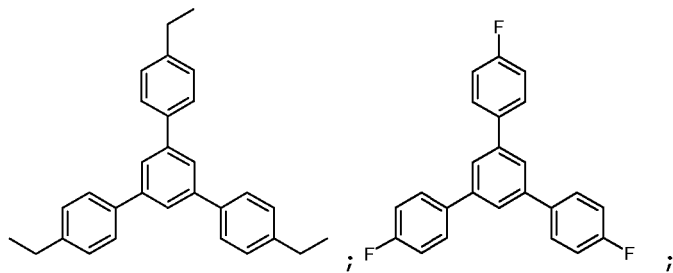
[0015] Le composé de Formule I peut notamment être choisi parmi :

5



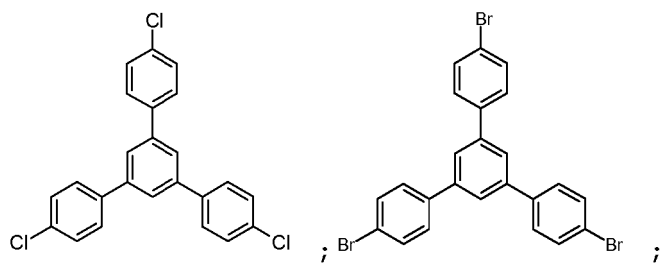
10

15



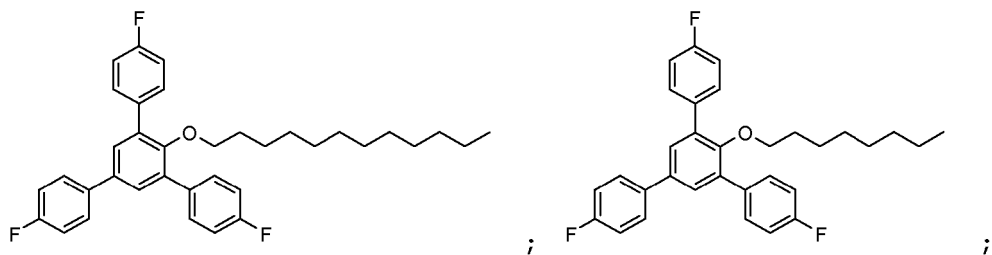
20

25



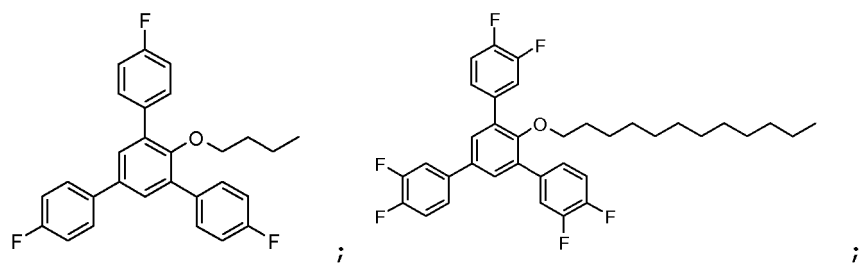
30

35



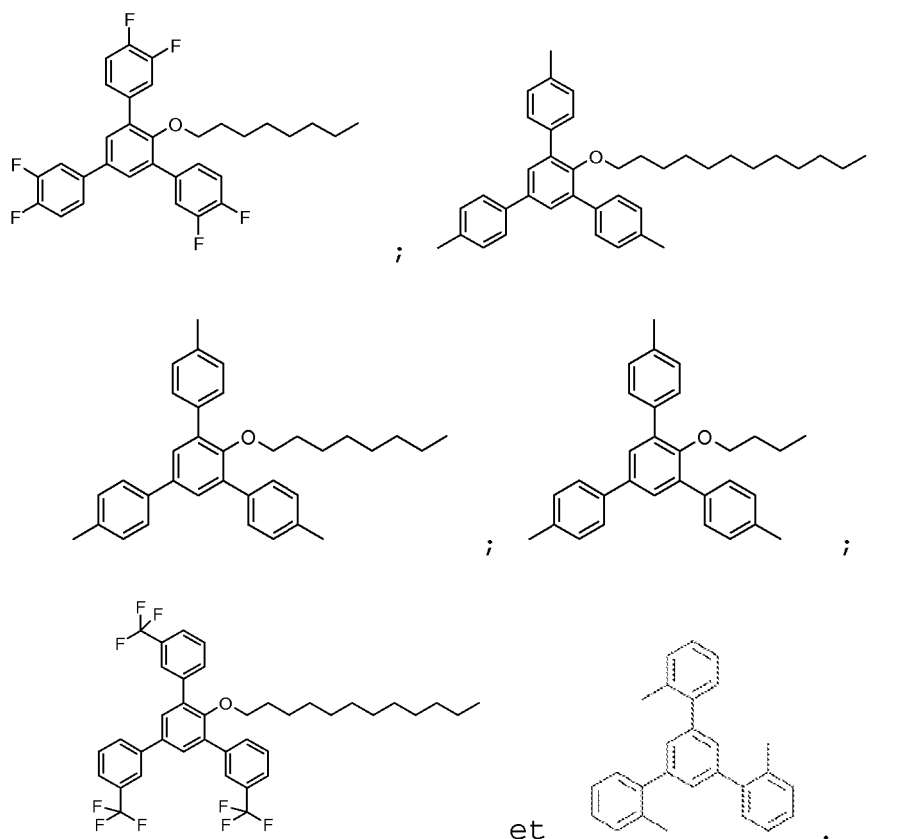
40

45

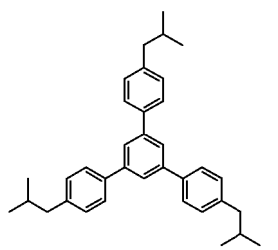


50

55



[0016] De manière particulièrement préférée, le composé de Formule I est :

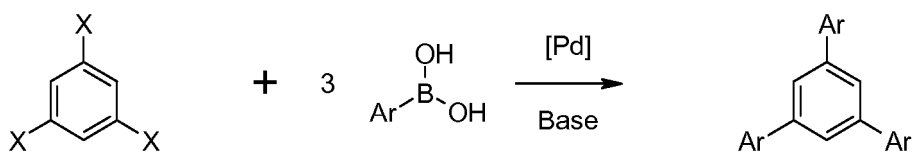


[0017] L'invention a également pour objet un carburant ou combustible liquide contenant comme traceur de marquage au moins un composé de Formule I.

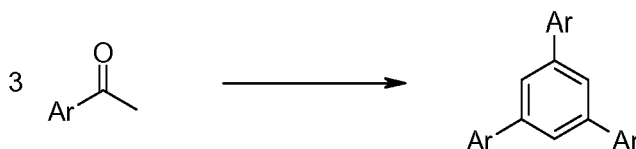
[0018] Comme carburant ou combustible liquide, on peut citer :

- les carburants ou combustibles liquides obtenus à partir du pétrole parmi lesquels on peut citer l'essence, le gazole, le fuel domestique, le kérosène, le pétrole lampant ;
- les carburants ou combustibles liquides obtenus à partir des végétaux tels que les biocarburants parmi lesquels on peut citer les huiles végétales, l'éthanol, le butanol, l'éthyl tert-butyl éther (ETBE), les esters méthyliques d'acide gras.

[0019] Les composés de Formule I peuvent être préparés par couplage de Suzuki palladio-catalysé entre un 1,3,5-trihalogénoarène facultativement substitué sur les positions 2, 4 ou 6 et trois équivalents d'un acide arylboronique en présence d'une base minérale :



[0020] Les composés de Formule I n'étant pas substitués sur le noyau benzénique A peuvent aussi être préparés par cyclotrimérisation des aryl méthyl cétones selon :



[0021] La réaction a lieu entre 80 et 150°C en présence de catalyseurs ou d'agents déshydratants. Les catalyseurs sont des acides de Bronsted ou de Lewis. L'emploi des acides arènesulfoniques est bien décrit dans la littérature. En particulier l'emploi d'une quantité catalytique d'acide 4-toluènesulfonique monohydrate est décrit dans Zhao, Y. ; Li, J. ; Li, C. ; Yin, K. ; Ye, D. ; Jia, X. Green Chem. 2010, 12, 1370.

[0022] Le composé de Formule I est ajouté au carburant ou combustible liquide à raison de 0,01 à 500 mg/L, en particulier à raison de 0,02 à 20 mg/L, et plus particulièrement à raison de 0,1 à 5 mg/L.

[0023] L'invention a aussi pour objet un procédé de marquage de carburants ou combustibles liquides, caractérisé par le fait que l'on prépare une solution à 0,1 - 40 % en poids du composé de Formule I dans un solvant ou un mélange de solvants et que l'on injecte ladite solution dans le carburant ou combustible liquide par exemple en ligne dans un pipeline ou bien au bras de chargement d'un camion-citerne, ou bien encore dans une cuve pour obtenir la concentration visée du marqueur dans le carburant ou combustible liquide.

[0024] De préférence, on prépare une solution à 0,2 - 20 % en poids du composé de Formule I dans le solvant ou mélange de solvants.

[0025] Le ou les solvants peuvent être choisis parmi des solvants aromatiques tels que le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes, le mésitylène, le 1,2,4-triméthylbenzène, le cumène, le p-cymène, les hydrocarbures aromatiques (par exemple Shellsol® A100, Solvarex® 10, Solvesso® 200) ; parmi des solvants aliphatiques tels que le pentane, les hexanes, le cyclohexane, les heptanes, le 2,2,4-triméthylpentane, le white spirits, le kérosène, les isoparaffines, les paraffines ; parmi des solvants oxygénés et/ou azotés tels que les cétones, les éthers, les esters, les lactones, les phénols, les amides, les lactames ; ou parmi des solvants halogénés tels que le chlorobenzène, le 1,2-dichlorobenzène, l' α,α -trifluorotoluène.

[0026] L'invention a également pour objet un procédé pour déterminer si des carburants ou combustibles liquides ont été falsifiés par blanchiment, caractérisé par le fait que l'on prélève un échantillon du carburant ou combustible liquide dont on suspecte qu'il a été falsifié et qu'on l'analyse pour déterminer si la concentration en composé de Formule I dans ledit échantillon est inférieure à la concentration initiale, et, dans l'affirmative, on en déduit que l'échantillon a été falsifié par blanchiment.

[0027] L'invention a aussi pour objet un procédé pour déterminer si des carburants ou combustibles liquides ont été falsifiés par coupage, ou ont été utilisés de manière illégale ou ont fait l'objet de contrebande ou de vol, caractérisé par le fait que l'on prélève un échantillon du carburant ou combustible liquide dont on suspecte qu'il a été falsifié ou utilisé de manière illégale ou fait l'objet de contrebande ou de vol, et qu'on l'analyse pour déterminer si le composé de Formule I est présent dans ledit échantillon, et, dans l'affirmative, on en déduit que l'échantillon a été falsifié ou utilisé de manière illégale ou fait l'objet de contrebande ou de vol.

[0028] On peut souligner ici que le ou les marqueurs selon l'invention peuvent être utilisés individuellement ou en combinaison avec d'autres marqueurs.

[0029] Les carburants ou combustibles liquides marqués par un ou plusieurs composés de Formule I peuvent être analysés qualitativement ou quantitativement, par exemple, par les méthodes suivantes : chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme ou à un spectromètre de masse ; chromatographie liquide à haute performance couplée à un détecteur à barrette de diodes ou à un spectromètre de masse.

[0030] Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces Exemples, les pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

[0031] Les tests suivants d'élimination physique et chimique des marqueurs ont été conduits sur les composés des Exemples 1 (de référence), 2 à 18 (de l'invention) et 19 et 20 (comparatifs).

Test d'élimination physique

[0032] Dans un tube à essai, à 10 mL de gazole de type B0 conforme à la norme EN 590 contenant 10 mg/L de marqueur chimique a été ajoutée une quantité - précisée dans la suite du texte - d'agent d'élimination solide : gel de silice¹, charbon actif², alumine³.

¹ 0,060 - 0,200 mm, 40A, Acros 241660010

² Comelt Carbosorb 10A

EP 3 436 552 B1

³ Sigma-Aldrich 11028

[0033] Le tube a été agité en utilisant un agitateur linéaire à 300 mouvements/min pendant 10 min.

[0034] Le liquide a ensuite été filtré à travers une membrane de polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 0,2 µm et analysé par GC/FID.

Colonne ZB-50 de 15 m x 0,25 mm x 0,25 µm ID.

Hélium P = 90kPa

Ecoulement de 50 mL/min.

Injecteur 280°C

Détecteur 300°C

Four : 100°C à 320°C à 20°C/min puis 320°C pendant 19 min.

Volume injecté : 2 µL.

Test d'élimination chimique

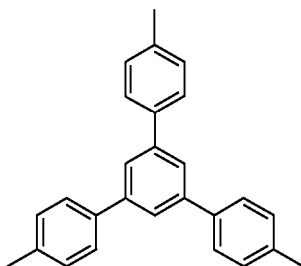
[0035] Dans un tube à essai, à 10 mL de gazole de type B0 conforme à la norme EN 590 contenant 10 mg/L de marqueur chimique a été ajouté 10 mL d'agent d'élimination chimique : H₂SO₄, HNO₃, NaOH, NaClO, HCl aux concentrations indiquées.

[0036] Le tube a été agité en utilisant un agitateur linéaire à 300 mouvements/min pendant 10 min. Après quelques minutes de repos, le liquide constituant la phase supérieure a été prélevé puis filtré à travers une membrane de polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 0,45 µm et analysé par GC/FID. Les conditions d'analyse sont celles indiquées ci-dessus pour le test d'élimination physique.

[0037] Du gazole contenant le composé des Exemples 1 à 18 à la concentration de 10 mg/L a été soumis aux tests d'élimination physique et chimique décrits ci-dessus. La concentration de chaque composé, mesurée dans le gazole après le traitement d'élimination, est indiquée dans les Tableaux respectivement 1 à 18 en tant que pourcentage de la concentration mesurée avant le traitement d'élimination.

Exemple 1 (de référence) : 1,3,5-Tris(4-méthylphényl)benzène

[0038]



[0039] Un mélange de 134,2 g de 4'-méthylacétophénone et de 19 g d'acide 4-toluène sulfonique monohydraté a été chauffé jusqu'à 140°C sous agitation. L'eau a été éliminée par distillation pour atteindre la température puis pendant le déroulement de la réaction. La température de 140°C a été maintenue pendant 24 h.

[0040] Après le refroidissement du mélange réactionnel à la température ambiante, du toluène a été ajouté pour dissoudre la masse. La solution organique a ensuite été lavée 3 fois avec de l'eau puis séchée avec du sulfate de magnésium. Le solvant a été éliminé par distillation sous vide.

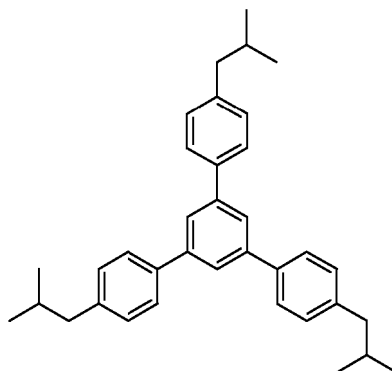
[0041] 92 g de 1,3,5-tris(4-méthylphényl)benzène ont été obtenus. Une purification par chromatographie sur gel de silice (cyclohexane/acétate d'éthyle : 99/1) suivie d'une recristallisation dans l'éthanol a donné une poudre cristalline beige.

Tableau 1

Pour 10 ml de gazole marqué :			
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %
68 %	50 %	20 %	107 %

Exemple 2 (de l'invention) : 1,3,5-Tris(4-isobutylphényl)benzène

[0042]



[0043] Le composé de l'intitulé a été préparé selon le mode opératoire de l'Exemple 1 excepté que le mélange de départ était un mélange de 176,3 g de 4'-isobutylacétophénone et de 19 g de d'acide 4-toluènesulfonique monohydraté.

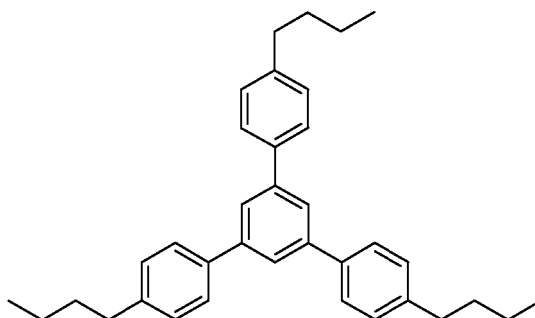
[0044] 126 g d'un liquide brun très visqueux contenant 68% (m/m) de 1,3,5-tris(4-isobutylphényl)benzène ont été obtenus.

Tableau 2

Pour 10 ml de gazole marqué :								
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 19	H ₂ SO ₄ à 95 %	HNO ₃ à 65 %	Alumine 5g	NaOH à 10 %	NaClO à 9,5 % de chlore actif	HCl à 12 %
96 %	88 %	87 %	101 %	80 %	119 %	118 %	91 %	101 %

Exemple 3 (de l'invention) : 1,3,5-Tris(4-butylphényl) benzène

[0045]



[0046] Le composé de l'intitulé a été préparé selon le mode opératoire de l'Exemple 1 excepté que le mélange de départ était un mélange de 10 g de 4'-butylacétophénone et de 1,1 g de d'acide 4-toluènesulfonique monohydraté.

[0047] 10,1 g de 1,3,5-tris(4-butylphényl)benzène ont été obtenus sous forme d'un liquide brun très visqueux.

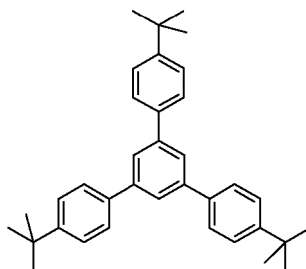
Tableau 3

Pour 10 ml de gazole marqué :				
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %	HNO ₃ à 65 %
100 %	86 %	63 %	112 %	83 %

EP 3 436 552 B1

Exemple 4 (de l'invention) : 1,3,5-Tris(4-tert-butylphényl)benzène

[0048]



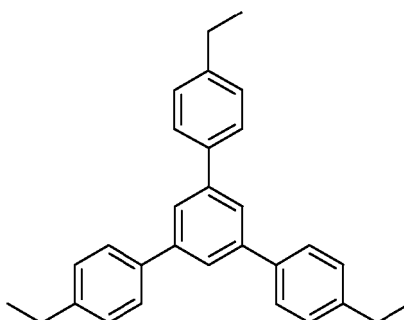
[0049] 1,23 g de 1,3,5-triphénylbenzène ont été mis en suspension dans 10 mL de dichlorométhane et 1,5 mL de 2-chloro-2-méthylpropane. 25 mg de chlorure ferrique ont ensuite été ajoutés. Après quelques minutes, de l'eau et du dichlorométhane ont été ajoutés sous agitation. La solution organique a ensuite été lavée deux fois avec une solution aqueuse à 10 % de carbonate de sodium, séchée avec du sulfate de magnésium et évaporée sous vide. 1,88 g de 1,3,5-tris(4-tert-butylphényl)benzène a été obtenu. Un produit cristallin blanc a été obtenu après recristallisation dans le toluène.

Tableau 4

Pour 10 ml de gazole marqué :			
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %
96 %	61 %	99 %	83 %

Exemple 5 (de l'invention) : 1,3,5-Tris(4-éthylphényl) benzène

[0050]



[0051] Le composé de l'intitulé a été préparé selon le mode opératoire de l'Exemple 1 excepté que le mélange de départ était un mélange de 10 g de 4'-éthylacétophénone et de 1,3 g de d'acide 4-toluènesulfonique monohydraté.

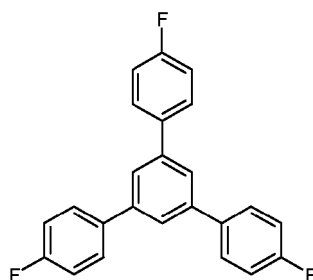
[0052] 7,3 g de 1,3,5-tris(4-éthylphényl)benzène ont été obtenus sous forme d'un liquide brun très visqueux.

Tableau 5

Pour 10 ml de gazole marqué :				
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %	HNO ₃ à 65 %
92 %	48 %	63 %	111 %	75 %

Exemple 6 (de l'invention) : 1,3,5-Tris(4-fluorophényl)benzène

[0053]



[0054] Sous atmosphère d'argon, un mélange de 630 mg de 1,3,5-tribromobenzène, 1,007 g d'acide 4-fluorophényl-boronique, 15 mg d'acétate de palladium et 52 mg de triphénylphosphine dans 4 mL de solution aqueuse de carbonate de sodium 2M et de 13 mL de 1-propanol a été chauffé au reflux sous agitation pendant 3 h.

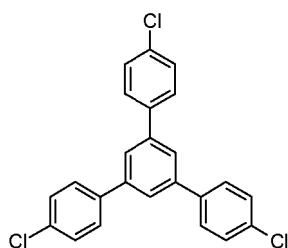
[0055] 20 mL d'eau ont ensuite été ajoutés. Le produit a été extrait deux fois avec de l'acétate d'éthyle. La solution organique a ensuite été lavée avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 4% et avec de la saumure saturée, séchée sur du sulfate de magnésium, filtré sur Hyflo® puis évaporée sous vide. Le produit brut a été recristallisé dans l'éthanol pour donner 0,53 g de 1,3,5-tris(4-fluorophényl)benzène sous forme d'une poudre cristalline blanc grisâtre.

Tableau 6

Pour 10 ml de gazole marqué :			
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %
97 %	67 %	40 %	102 %

Exemple 7 (de l'invention) : 1,3,5-Tris(4-chlorophényl)benzène

[0056]



[0057] Le 1,3,5-tris(4-chlorophényl)benzène a été préparé selon le mode opératoire de l'Exemple 1 en remplaçant la 4'-méthylacétophénone par la 4'-chloroacétophénone. Le produit brut a été recristallisé dans l'éthanol. 36,8 g de cristaux blanc jaunâtre ont été obtenus.

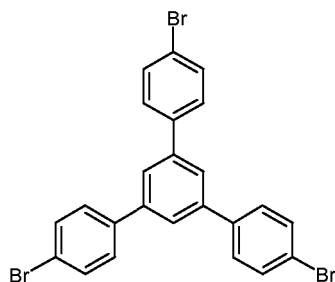
Tableau 7

Pour 10 ml de gazole marqué :				
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %	HNO ₃ à 65 %
88 %	58 %	9 %	104 %	100 %

Exemple 8 (de l'invention) : 1,3,5-Tris(4-bromophényl)benzène

[0058]

EP 3 436 552 B1



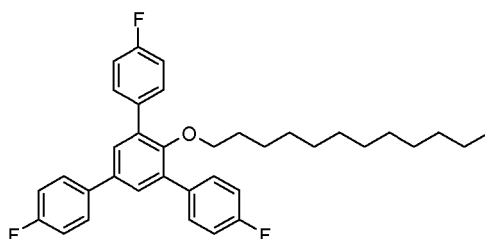
[0059] Le 1,3,5-tris(4-bromophényl)benzène a été préparé selon le mode opératoire de l'Exemple 1 en remplaçant la 4'-méthylacétophénone par la 4'-bromoacétophénone. Le produit brut a été recristallisé à partir de toluène. 54,3 g de cristaux blanc jaunâtre ont été obtenus.

Tableau 8

Pour 10 ml de gazole marqué :				
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %	HNO ₃ à 65 %
113 %	85 %	0 %	122 %	92 %

Exemple 9 (de l'invention) : 1-Dodécyloxy-2,4,6-tris(4-fluorophényl)benzène

[0060]



[0061] Un mélange de 12,8 g de 2,4,6-tribromophénol, de 9,85 g de 1-bromododécane et de 10,35 g de carbonate de potassium dans 25 mL de N-éthylpyrrolidone a été chauffé à 115°C sous agitation pendant 2 h. Le mélange a ensuite été versé dans l'eau froide. L'acide chlorhydrique à 16% a été ajouté jusqu'à pH <2. Le produit a ensuite été extrait avec du cyclohexane. La solution organique a ensuite été lavée avec de l'eau, séchée sur carbonate de potassium puis évaporé sous vide pour donner 18,6 g de 1-dodécyloxy-2,4,6-tribromobenzène.

[0062] Sous atmosphère d'argon, un mélange de 998 mg de 1-dodécyloxy-2,4,6-tribromobenzène, 1,007 g d'acide 4-fluorophénylboronique, 15 mg d'acétate de palladium et 52 mg de triphénylphosphine dans 4 mL de solution aqueuse de carbonate de sodium 2M et 13 mL de 1-propanol a été chauffé à la température de reflux sous agitation pendant 3 h.

[0063] 20 mL d'eau ont ensuite été ajoutés. Le produit a été extrait deux fois avec de l'acétate d'éthyle. La solution organique a ensuite été lavée avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 4% et avec de la saumure saturée, séchée sur du sulfate de magnésium, filtré sur Hyflo® et évaporée sous vide. Le produit brut a été recristallisé dans l'éthanol pour donner 0,69 g de 1-dodécyloxy-2,4,6-tris(4-fluorophényl)benzène sous forme d'une poudre cristalline blanche.

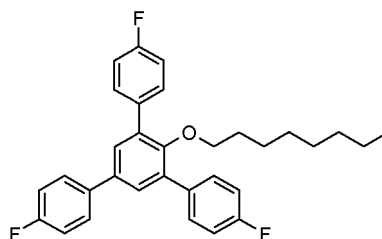
Tableau 9

Pour 10 ml de gazole marqué :			
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %
89 %	60 %	80 %	103 %

Exemple 10 (de l'invention) : 1-Octyloxy-2,4,6-tris(4-fluorophényl)benzène

[0064]

EP 3 436 552 B1



[0065] Le 1-octyloxy-2,4,6-tribromobenzène a été préparé suivant la procédure de l'Exemple 9 en remplaçant le 1-bromododécane par le 1-bromooctane.

[0066] Sous atmosphère d'argon, un mélange de 1,33 g de 1-octyloxy-2,4,6-tribromobenzène, 1,51 g d'acide 4-fluorophénylboronique, 99 mg d'acétate de palladium et 297 mg de triphénylphosphine dans 6 mL de solution aqueuse de carbonate de sodium 2M et 20 mL de 1-propanol a été chauffé au reflux sous agitation pendant 2 h.

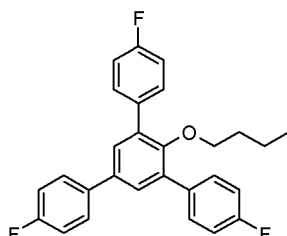
[0067] 20 mL d'eau ont ensuite été ajoutés. Le produit a été extrait deux fois avec de l'acétate d'éthyle. La solution organique a ensuite été lavée avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 4% et avec de la saumure saturée, séchée sur du sulfate de magnésium, filtré sur Hyflo® et évaporée sous vide. Le produit brut a été recristallisé dans l'éthanol pour donner 0,4 g de 1-octyloxy-2,4,6-tris(4-fluorophényl)benzène sous forme d'une poudre cristalline blanche.

Tableau 10

Pour 10 ml de gazole marqué :			
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %
88 %	56 %	83 %	107 %

Exemple 11 (de l'invention) : 1-Butoxy-2,4,6-tris(4-fluorophényl)benzène

[0068]



[0069] Le 1-butoxy-2,4,6-tribromobenzène a été préparé suivant la procédure de l'Exemple 9 en remplaçant le 1-bromododécane par le 1-bromobutane.

[0070] Sous atmosphère d'argon, un mélange de 774 mg de 1-butoxy-2,4,6-tribromobenzène, 1,007 g d'acide 4-fluorophénylboronique, 15 mg d'acétate de palladium et 52 mg de triphénylphosphine dans 4 mL d'une solution aqueuse de carbonate de sodium 2M et 13 mL de 1-propanol a été chauffé au reflux sous agitation pendant 2 h.

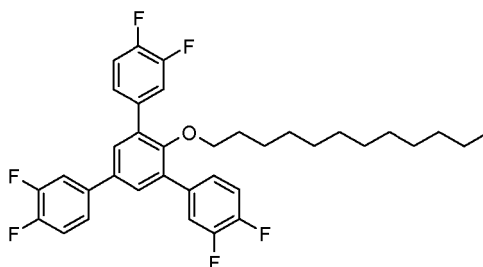
[0071] 20 mL d'eau ont ensuite été ajoutés. Le produit a été extrait deux fois avec de l'acétate d'éthyle. La solution organique a ensuite été lavée avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 4% et avec de la saumure saturée, séchée sur du sulfate de magnésium, filtré sur Hyflo® puis évaporée sous vide. Le produit brut a été recristallisé dans l'éthanol pour donner 0,52 g de 1-butoxy-2,4,6-tris(4-fluorophényl)benzène sous forme d'une poudre cristalline blanche.

Tableau 11

Pour 10 ml de gazole marqué :			
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %
96 %	52 %	103 %	100 %

Exemple 12 (de l'invention) : 1-Dodécyloxy-2,4,6-tris(3,4-difluorophényl)-benzène

[0072]



[0073] Sous atmosphère d'argon, un mélange de 998 mg de 1-dodécyloxy-2,4,6-tribromobenzène (voir Exemple 9), 1,14 g d'acide 3,4-difluorophénylboronique, 66 mg d'acétate de palladium et 200 mg de triphénylphosphine dans 4 mL de solution aqueuse de carbonate de sodium 2 M et 13 mL de 1-propanol a été chauffée au reflux sous agitation pendant 2 h.

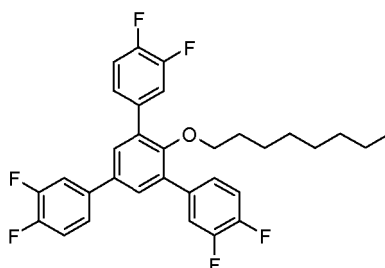
[0074] 20 mL d'eau ont ensuite été ajoutés. Le produit a été extrait deux fois avec de l'acétate d'éthyle. La solution organique a ensuite été lavée avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 4% et avec de la saumure saturée, séchée sur du sulfate de magnésium, filtré sur Hyflo® puis évaporée sous vide. Le produit brut a été recristallisé dans l'éthanol pour donner 0,48 g de 1-dodécyloxy-2,4,6-tris(3,4-difluorophényl)benzène sous forme d'une poudre cristalline blanche.

Tableau 12

Pour 10 ml de gazole marqué :			
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %
93 %	71 %	64 %	104 %

Exemple 13 (de l'invention) : 1-Octyloxy-2,4,6-tris(3,4 - difluorophényl)-benzène

[0075]



[0076] Sous atmosphère d'argon, un mélange de 886 mg de 1-octyloxy-2,4,6-tribromobenzène (voir Exemple 10), 1,14 g d'acide 3,4-difluorophénylboronique, 15 mg d'acétate de palladium et 52 mg de triphénylphosphine dans 4 mL de solution aqueuse de carbonate de sodium 2 M et 13 mL de 1-propanol a été chauffée au reflux sous agitation pendant 3 h.

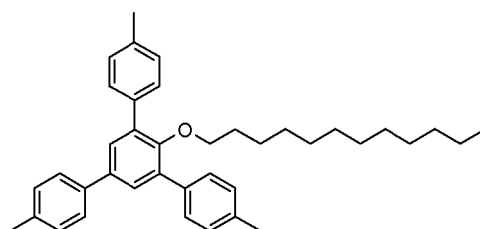
[0077] 20 mL d'eau ont ensuite été ajoutés. Le produit a été extrait deux fois avec de l'acétate d'éthyle. La solution organique a ensuite été lavée avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 4% et avec de la saumure saturée, séchée sur du sulfate de magnésium, filtré sur Hyflo® puis évaporée sous vide. Le produit brut a été recristallisé dans l'éthanol pour donner 0,83 g de 1-octyloxy-2,4,6-tris(3,4-difluorophényl)benzène sous forme d'une poudre cristalline grisâtre.

Tableau 13

Pour 10 ml de gazole marqué :			
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %
89 %	62 %	70 %	100 %

Exemple 14 (de l'invention) : 1-Dodécyloxy-2,4,6-tris(4-méthylphényl)benzène

[0078]



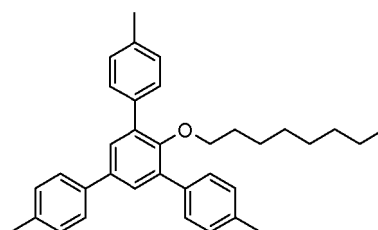
[0079] Sous atmosphère d'argon, un mélange de 998 mg de 1-dodécyloxy-2,4,6-tribromobenzène (voir Exemple 9), 979 mg d'acide 4-tolylboronique, 66 mg d'acétate de palladium et 199 mg de triphénylphosphine dans 4 mL de solution aqueuse de carbonate de sodium 2M et 14 mL de 1-propanol a été chauffé au reflux sous agitation pendant 4 h. 20 mL d'eau ont ensuite été ajoutés. Le produit a été extrait deux fois avec de l'acétate d'éthyle. La solution organique a ensuite été lavée avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 4% et avec de la saumure saturée, séchée sur du sulfate de magnésium, filtré sur Hyflo® puis évaporée sous vide. Le produit brut a été recristallisé dans d'éthanol pour donner 0,59 g de 1-octyloxy-2,4,6-tris(4-méthylphényl)benzène est obtenu sous forme d'une poudre cristalline blanche.

Tableau 14

Pour 10 ml de gazole marqué :			
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %
82 %	47 %	80 %	108 %

Exemple 15 (de l'invention) : 1-Octyloxy-2,4,6-tris(4-méthylphényl)benzène

[0080]



[0081] Sous atmosphère d'argon, un mélange de 886 mg de 1-octyloxy-2,4,6-tribromobenzène (voir Exemple 10), 979 mg d'acide 4-tolylboronique, 66 mg d'acétate de palladium et 199 mg de triphénylphosphine dans 4 mL de solution aqueuse de carbonate de sodium 2M et 14 mL de 1-propanol a été chauffé au reflux sous agitation pendant 2 h.

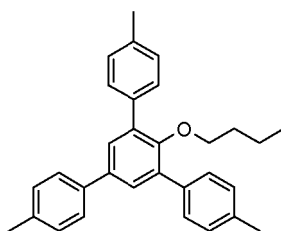
[0082] 20 mL d'eau ont ensuite été ajoutés. Le produit a été extrait deux fois avec de l'acétate d'éthyle. La solution organique a ensuite été lavée avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 4% et avec de la saumure saturée, séchée sur du sulfate de magnésium, filtré sur Hyflo® puis évaporée sous vide. Le produit brut a été recristallisé dans l'éthanol pour donner 0,58 g de 1-octyloxy-2,4,6-tris(4-méthylphényl)benzène sous forme d'une poudre cristalline blanche.

Tableau 15

Pour 10 ml de gazole marqué :			
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %
93 %	53 %	79 %	103 %

Exemple 16 (de l'invention) : 1-Butoxy-2,4,6-tris(4-méthylphényl)benzène

[0083]



[0084] Sous atmosphère d'argon, un mélange de 182 mg de 1-butoxy-2,4,6-tribromobenzène (voir Exemple 11), 230 mg d'acide 4-tolylboronique, 15 mg d'acétate de palladium et 47 mg de triphénylphosphine dans 1 mL de solution aqueuse de carbonate de sodium 2M et 3,5 mL de 1-propanol a été chauffé au reflux sous agitation pendant 2 h.

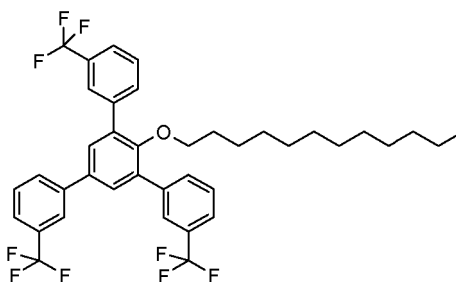
[0085] 20 mL d'eau ont ensuite été ajoutés. Le produit a été extrait deux fois avec de l'acétate d'éthyle. La solution organique a ensuite été lavée avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 4% et avec de la saumure saturée, séchée sur du sulfate de magnésium, filtré sur Hyflo® puis évaporée sous vide. Le produit brut a été recristallisé dans l'éthanol pour donner 0,15 g de 1-octyloxy-2,4,6-tris(4-méthylphényl)benzène sous forme d'une poudre cristalline blanche.

Tableau 16

Pour 10 ml de gazole marqué :			
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %
76 %	34 %	89 %	108 %

Exemple 17 (de l'invention) - : 1-Dodécyloxy-2,4,6-tris(3-trifluorométhyl-phényl)benzène

[0086]



[0087] Sous atmosphère d'argon, un mélange de 998 mg de 1-dodécyloxy-2,4,6-tribromobenzène (voir Exemple 9), 1,37 g d'acide 3-trifluorométhylphénylboronique, 66 mg d'acétate de palladium et 199 mg de triphénylphosphine dans 4 mL de solution aqueuse de carbonate de sodium 2 M et 14 mL de 1-propanol a été chauffé au reflux sous agitation pendant 3 h.

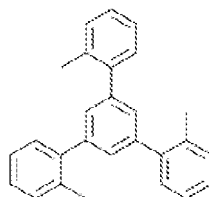
[0088] 20 mL d'eau ont ensuite été ajoutés. Le produit a été extrait deux fois avec de l'acétate d'éthyle. La solution organique a ensuite été lavée avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 4% et avec de la saumure saturée, séchée sur du sulfate de magnésium, filtré sur Hyflo® puis évaporée sous vide. 1,62 g de 1-dodécyloxy-2,4,6-tris(3-trifluorométhylphényl)benzène sous forme d'une huile brunâtre.

Tableau 17

Pour 10 ml de gazole marqué :				
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %	HNO ₃ à 65 %
52 %	53 %	79 %	73 %	61 %

Exemple 18 (de l'invention) - : 1,3,5-Tris(2-méthylphényl)benzène

[0089]



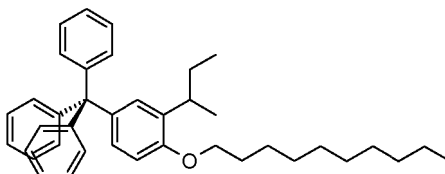
[0090] Le produit est commercialisé par Sigma-Aldrich (réf. 764671).

Tableau 18

Pour 10 ml de gazole marqué :				
Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	H ₂ SO ₄ à 95 %	HNO ₃ à 65 %
85 %	58 %	75 %	98 %	119 %

Exemple 19 (comparatif) : ((3-(sec-Butyl)-4-(décyloxy)phényl)-méthanetriyl)tribenzène

[0091]



[0092] La demande de brevet WO2014/008164 décrit notamment le ((3-(sec-butyl)-4-(décyloxy)phényl)-méthanetriyl)tribenzène, commercialisé sous la dénomination *Accutrace S10®*.

[0093] Du gazole contenant du ((3-(sec-butyl)-4-(décyloxy)phényl)-méthanetriyl)tribenzène à la concentration de 10 mg/L a été soumis aux tests d'élimination physique et chimique décrits plus haut. La concentration du composé mesurée dans le gazole après le traitement d'élimination est indiquée dans le Tableau 19 comme le pourcentage de la concentration mesurée avant le traitement d'élimination.

Tableau 19

Pour 10 ml de gazole marqué :									
Composé	Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	Alumine 5g	H ₂ SO ₄ à 95 %	HNO ₃ à 65 %	NaOH à 10 %	NaClO à 9,5 % de chlore actif	HCl à 12 %
Ex. 19 (Comp.)	82 %	44 %	97 %	99 %	103 %	0	100 %	102 %	99 %
Ex. 2	96 %	88 %	87 %	119 %	101 %	80 %	118 %	91 %	101 %

EP 3 436 552 B1

[0094] Le composé de l'Exemple 2 est nettement plus résistant au traitement par la silice que le composé de l'Exemple Comparatif 19. Par ailleurs, le marqueur de l'Exemple Comparatif 19 est totalement éliminé par l'acide nitrique alors que le composé de l'Exemple 2 présente une très bonne résistance à cet agent chimique.

5 Exemple 20 (comparatif) : 1,3,5-Triphénylbenzène (TPB)

[0095] Le produit est commercialisé par Sigma-Aldrich (réf. T82007).

Tableau 20

Pour 10 ml de gazole marqué :									
Composé	Silice 0,5g	Silice 2g	Charbon actif 1g	Alumine 5g	H ₂ SO ₄ à 95 %	HNO ₃ à 65 %	NaOH à 10 %	NaClO à 9,5 % de chlore actif	HCl à 12 %
Ex. 20 (Comp.)	81 %	53 %	29 %	80 %	103 %	59 %	100 %	89 %	99 %
Ex. 2	96 %	88 %	87 %	119%	101%	80%	118 %	91 %	101 %

[0096] Le composé de l'Exemple 2 est nettement plus résistant au traitement par le charbon actif que le TPB. De plus, le composé de l'Exemple 2 est supérieur au TPB pour la résistance au traitement par la silice.

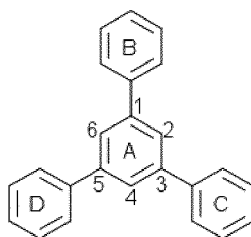
Exemple 21 : Test d'encrassement de buses d'injection de carburant selon la norme CEC F-23-01

[0097] On a conduit ce test sur du gazole de type B0 conforme à la norme EN 590 d'une part sans marqueur et d'autre part avec le marqueur de l'Exemple 2 additionné à raison de 6,8 mg/L.

[0098] Le pourcentage moyen de réduction du flux d'air dans l'injecteur à 0,1 mm de soulèvement d'aiguille est de 70,8 pour le carburant sans marqueur et de 69,5 pour le carburant avec marqueur. L'addition du marqueur n'a donc pas d'influence significative sur l'encrassement des buses d'injection.

Revendications

1. Utilisation comme traceur de marquage de carburants et combustibles liquides d'au moins un composé de Formule I :



Formule I

dans laquelle :

- le noyau benzénique A est facultativement substitué dans au moins une des positions 2, 4 ou 6 par :

- un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₁₈, facultativement substitué par au moins un halogène et/ou facultativement interrompu par au moins un oxygène ; ou
- un radical alcoxy, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₁₈, facultativement substitué par au moins un halogène et/ou facultativement interrompu par au moins un oxygène ; ou

- un radical alcényle, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₂-C₁₈, facultativement substitué par au moins un halogène et/ou facultativement interrompu par au moins un oxygène ;

- les noyaux benzéniques B, C et D sont substitués, indépendamment les uns des autres, dans au moins une position *ortho*, *mé*ta ou para par rapport au noyau benzénique A par :

- un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₁₈, facultativement substitué par au moins un halogène et/ou facultativement interrompu par au moins un oxygène ; ou
 - un radical alcoxy, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₁₈, facultativement substitué par au moins un halogène et/ou facultativement interrompu par au moins un oxygène ; ou
 - un radical alcényle, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₂-C₁₈, facultativement substitué par au moins un halogène et/ou facultativement interrompu par au moins un oxygène ; ou
 - un halogène ;
- au moins un noyau benzénique B, C et D pouvant par ailleurs comporter un cycle aliphatique à 5-7 chaînons accolé à celui-ci,

à la condition que, lorsque le noyau benzénique A n'est pas substitué et que les noyaux benzéniques B, C et D sont chacun substitués par un méthyle, ce dernier n'est pas en position para par rapport au noyau benzénique A.

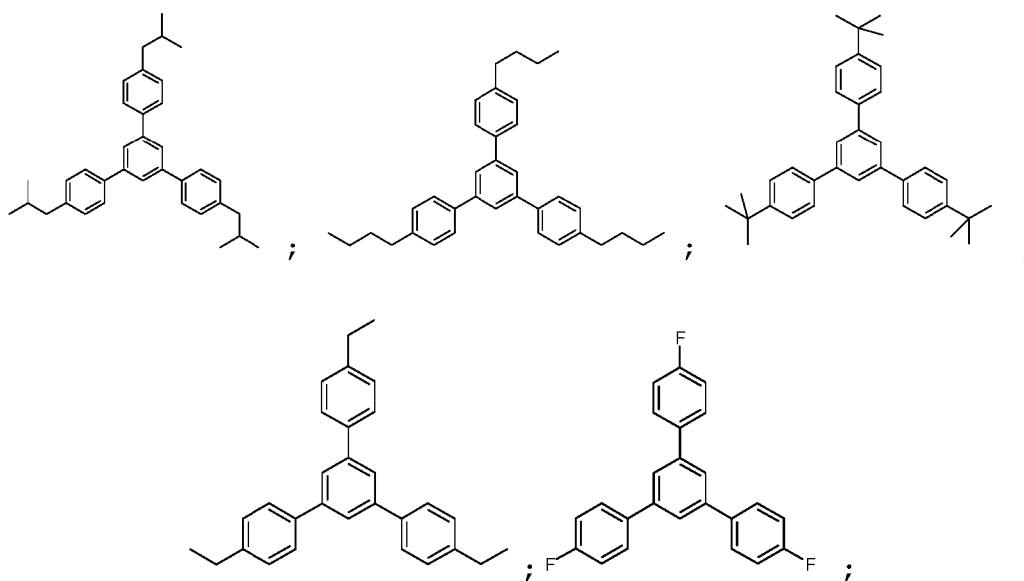
2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée par le fait que** le noyau benzénique A est non substitué ou substitué par alcoxy en C₁-C₁₈.

3. Utilisation selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisée par le fait que** les noyaux benzéniques B, C et D sont substitués par :

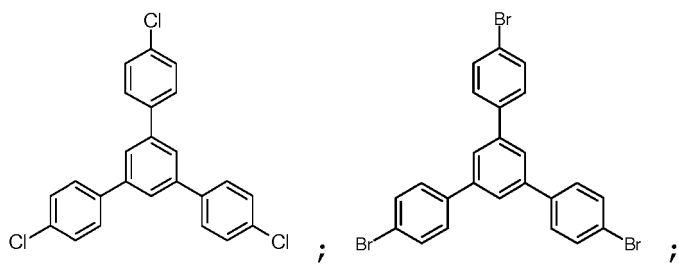
- un radical alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, en C₁-C₁₈, notamment en C₁-C₁₂, en particulier en C₁-C₆, facultativement substitué par au moins un halogène ; ou
- au moins un halogène.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée par le fait qu'un** halogène entrant dans la définition de la Formule I est F, Cl, Br et I, et en particulier F, Cl et Br.

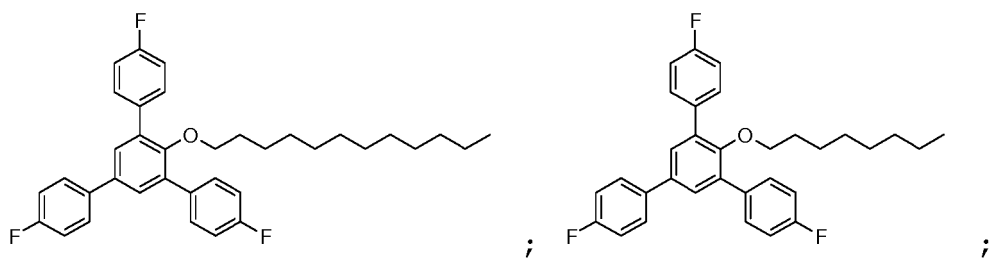
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée par le fait que** le composé de Formule I est choisi parmi :



5



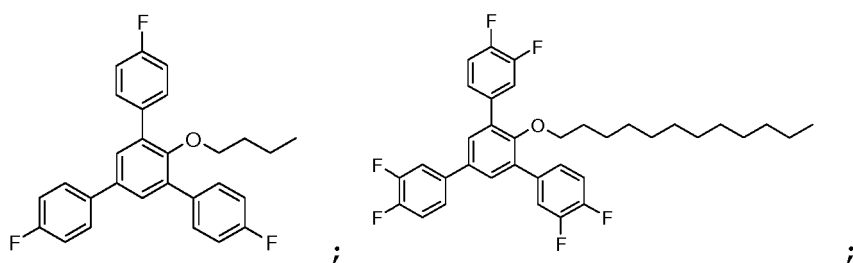
10



15

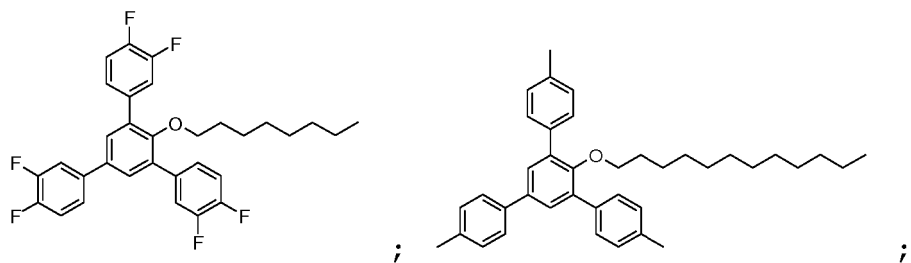
20

25



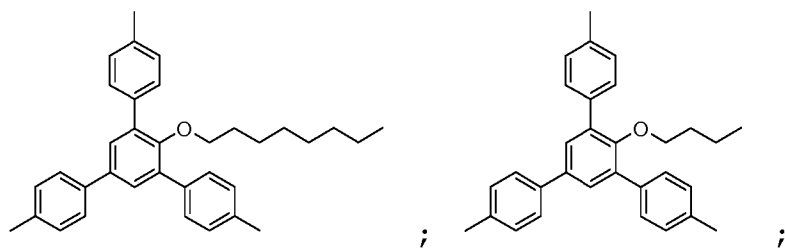
30

35



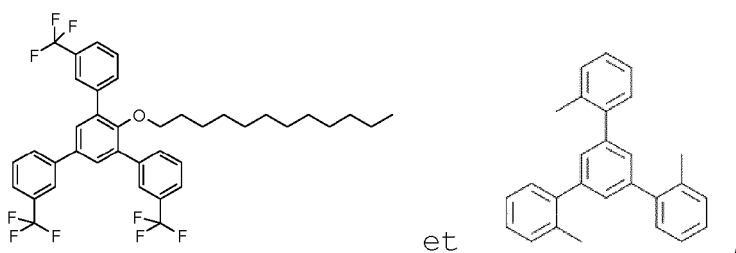
40

45



50

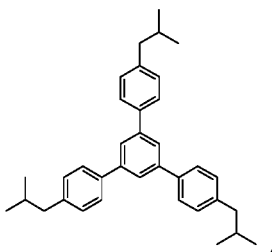
55



et

,

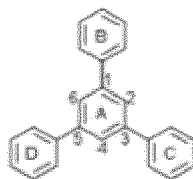
en particulier :



6. Carburant ou combustible liquide contenant au moins un composé de Formule I telle que définie à l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé par le fait que** le composé de Formule I est ajouté au carburant ou combustible liquide à raison de 0,01 à 500 mg/L, en particulier à raison de 0,02 à 20 mg/L, et plus particulièrement à raison de 0,1 à 5 mg/L.
7. Procédé de marquage de carburants ou combustibles liquides, **caractérisé par le fait que** l'on prépare une solution à 0,1 - 40 % en poids du composé de Formule I telle que définie à l'une des revendications 1 à 5 dans un solvant ou un mélange de solvants et que l'on injecte ladite solution dans le carburant ou combustible liquide par exemple en ligne dans un pipeline ou bien au bras de chargement d'un camion-citerne, ou bien encore dans une cuve pour obtenir la concentration visée du marqueur dans le carburant ou combustible liquide.
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé par le fait que** l'on prépare une solution à 0,2 - 20 % en poids du composé de Formule I dans le solvant ou mélange de solvants.
9. Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, **caractérisé par le fait que** le ou les solvants sont choisis parmi des solvants aromatiques tels que le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes, le mésitylène, le 1,2,4-triméthylbenzène, le cumène, le p-cymène, les hydrocarbures aromatiques (par exemple Shellsol® A100, Solvarex® 10, Solvesso® 200) ; parmi des solvants aliphatiques tels que le pentane, les hexanes, le cyclohexane, les heptanes, le 2,2,4-triméthylpentane, le white spirits, le kérosène, les isoparaffines, les paraffines ; parmi des solvants oxygénés et/ou azotés tels que les cétones, les éthers, les esters, les lactones, les phénols, les amides, les lactames ; ou parmi des solvants halogénés tels que le chlorobenzène, le 1,2-dichlorobenzène, l' α,α,α -trifluorotoluène.
10. Procédé pour déterminer si des carburants ou combustibles liquides ont été falsifiés par blanchiment, **caractérisé par le fait que** l'on prélève un échantillon du carburant ou combustible liquide dont on suspecte qu'il a été falsifié et qu'on l'analyse pour déterminer si la concentration en composé de Formule I telle que définie à l'une des revendications 1 à 5 dans ledit échantillon est inférieure à la concentration initiale, et, dans l'affirmative, on en déduit que l'échantillon a été falsifié par blanchiment.
11. Procédé pour déterminer si des carburants ou combustibles liquides ont été falsifiés par coupage, ou ont été utilisés de manière illégale ou ont fait l'objet de contrebande ou de vol, **caractérisé par le fait que** l'on prélève un échantillon du carburant ou combustible liquide dont on suspecte qu'il a été falsifié ou utilisé de manière illégale ou fait l'objet de contrebande ou de vol, et qu'on l'analyse pour déterminer si le composé de Formule I telle que définie à l'une des revendications 1 à 5 est présent dans ledit échantillon, et, dans l'affirmative, on en déduit que l'échantillon a été falsifié ou utilisé de manière illégale ou fait l'objet de contrebande ou de vol.

Patentansprüche

1. Verwendung als Tracer zur Markierung von flüssigen Kraftstoffen und Motorkraftstoffen von mindestens einer Verbindung der Formel I:



Formel I

wobei:

- der Benzolkern A an mindestens einer der Positionen 2, 4 oder 6 fakultativ substituiert ist durch:

- ein lineares, verzweigtes oder zyklisches C_1 - C_{18} -Alkylradikal, fakultativ substituiert durch mindestens ein Halogen und/oder fakultativ unterbrochen durch mindestens einen Sauerstoff; oder
- ein lineares, verzweigtes oder zyklisches C_1 - C_{18} -Alkoxyradikal, fakultativ substituiert durch mindestens ein Halogen und/oder fakultativ unterbrochen durch mindestens einen Sauerstoff; oder
- ein lineares, verzweigtes oder zyklisches C_2 - C_{18} -Alkenylradikal, fakultativ substituiert durch mindestens ein Halogen und/oder fakultativ unterbrochen durch mindestens einen Sauerstoff;

- die Benzolringe B, C und D unabhängig voneinander an mindestens einer *ortho*-, *meta*- oder *para*-Position in Bezug auf den Benzolkern A substituiert sind durch:

- ein lineares, verzweigtes oder zyklisches C_1 - C_{18} -Alkylradikal, fakultativ substituiert durch mindestens ein Halogen und/oder fakultativ unterbrochen durch mindestens einen Sauerstoff; oder
- ein lineares, verzweigtes oder zyklisches C_1 - C_{18} -Alkoxyradikal, fakultativ substituiert durch mindestens ein Halogen und/oder fakultativ unterbrochen durch mindestens einen Sauerstoff; oder
- ein lineares, verzweigtes oder zyklisches C_2 - C_{18} -Alkenylradikal, fakultativ substituiert durch mindestens ein Halogen und/oder fakultativ unterbrochen durch mindestens einen Sauerstoff; oder
- ein Halogen;

wobei mindestens ein Benzolkern B, C und D im Übrigen einen an diesem anliegenden aliphatischen Ring mit 5-7 Gliedern aufweisen kann,

unter der Bedingung, dass, wenn der Benzolkern A nicht substituiert ist und die Benzolringe B, C und D jeweils durch ein Methyl substituiert sind, sich letzteres in Bezug auf den Benzolkern A nicht an der *para*-Position befindet.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Benzolkern A durch C_1 - C_{18} -Alkoxy substituiert oder nicht substituiert ist.

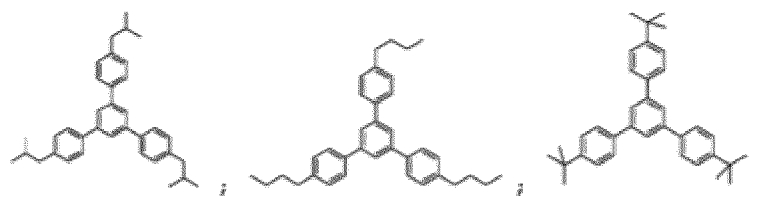
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Benzolringe B, C und D substituiert sind durch:

- ein lineares, verzweigtes oder zyklisches C_1 - C_{18} -, insbesondere C_1 - C_{12} -, vor allem C_1 - C_6 -Alkylradikal, fakultativ substituiert durch mindestens ein Halogen; oder
- mindestens ein Halogen.

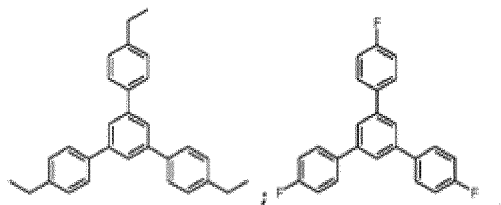
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Halogen, das in die Definition der Formel I eintritt, F, Cl, Br und I und vor allem F, Cl und Br ist.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung der Formel I ausgewählt ist aus:

5

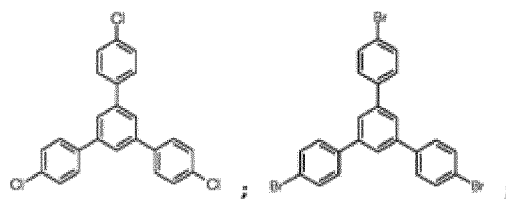


10



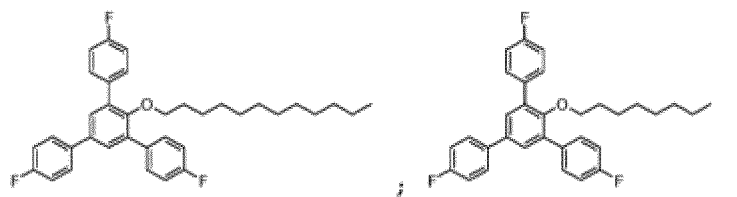
15

20

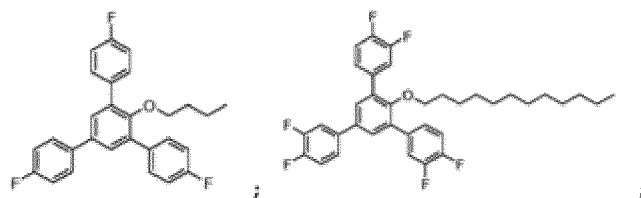


25

30

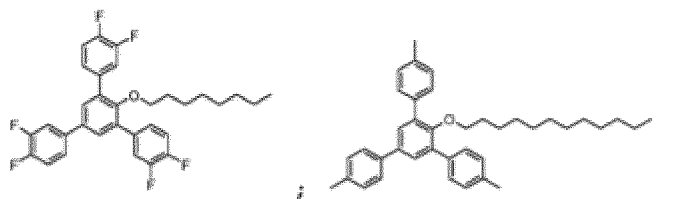


35



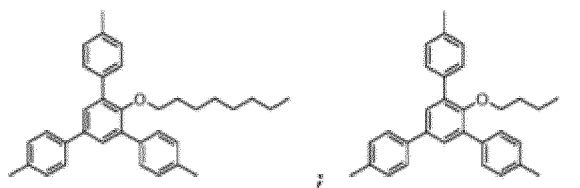
40

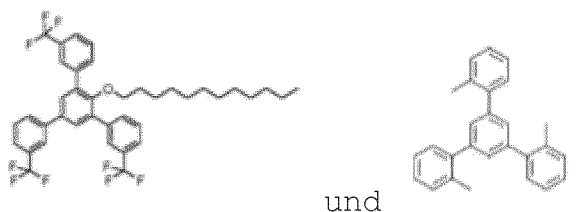
45



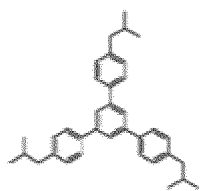
50

55





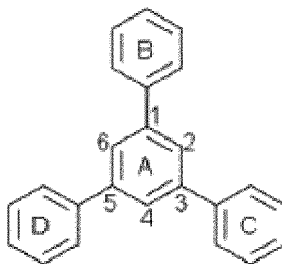
vor allem



6. Flüssiger Kraftstoff und Motorkraftstoff, der mindestens eine Verbindung der Formel I nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung der Formel I dem flüssigen Kraftstoff oder Motorkraftstoff in einem Umfang von 0,01 bis 500 mg/L, vor allem in einem Umfang von 0,02 bis 20 mg/L und insbesondere in einem Umfang von 0,1 bis 5 mg/L hinzugefügt ist.
7. Verfahren zur Markierung von flüssigen Kraftstoffen oder Motorkraftstoffen, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Lösung 0,1-40 Gew.-%ige Lösung der Verbindung der Formel I nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch hergestellt wird und die Lösung in den flüssigen Kraftstoff oder Motorkraftstoff beispielsweise über eine Leitung in eine Pipeline oder den Ladearm eines Tankwagens oder auch in einen Kessel eingeleitet wird, um die angestrebte Konzentration des Markers in dem flüssigen Kraftstoff oder Motorkraftstoff zu erhalten.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine 0,2-20 Gew.-%ige Lösung der Verbindung der Formel I in dem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch hergestellt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder die Lösungsmittel aus den aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol, Ethylbenzol, den Xylenen, Mesitylen, 1,2,4-Trimethylbenzol, Cumen, p-Cymen, den aromatischen Kohlenwasserstoffen (beispielsweise Shellsol® A100, Solvarex® 10, Solvesso® 200); aus den aliphatischen Lösungsmitteln wie Pentan, den Hexanen, Cyclohexan, den Heptanen, 2,2,4-Trimethylpentan, den White Spirits, Kerosin, den Isoparaffinen, den Paraffinen; aus den sauerstoff- und/oder stickstoffhaltigen Lösungsmitteln wie den Ketonen, den Ethern, den Estern, den Lactonen, den Phenolen, den Amiden, den Lactamen; oder den halogenierten Lösungsmitteln wie Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, α, α, α -Trifluortoluol ausgewählt ist/sind.
10. Verfahren zum Bestimmen, ob flüssige Kraftstoffe oder Motorkraftstoffe durch Waschen falsifiziert wurden, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Probe des flüssigen Kraftstoffs oder Motorkraftstoffs entnommen wird, bei dem der Verdacht besteht, dass er falsifiziert wurde, und dass er analysiert wird, um zu bestimmen, ob die Konzentration an Verbindung der Formel I nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in der Probe unter der Anfangskonzentration liegt und wenn ja, daraus abgeleitet wird, dass die Probe durch Waschen falsifiziert wurde.
11. Verfahren zum Bestimmen, ob flüssige Kraftstoffe und Motorkraftstoffe durch Verschneiden falsifiziert wurden oder illegal verwendet wurden oder Gegenstand von Schmuggel oder Diebstahl waren, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Probe des flüssigen Kraftstoffs oder Motorkraftstoffs entnommen wird, bei dem der Verdacht besteht, dass er falsifiziert oder illegal verwendet wurde oder Gegenstand von Schmuggel oder Diebstahl war, und dass er analysiert wird, um zu bestimmen, ob die Verbindung der Formel I nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in der Probe enthalten ist und wenn ja, daraus abgeleitet wird, dass die Probe falsifiziert oder illegal verwendet wurde oder Gegenstand von Schmuggel oder Diebstahl war.

Claims

1. Use as a tracer for marking liquid fuels and motor fuels of at least one compound of Formula I:



Formula 1

where:

- the benzene ring A is optionally substituted in at least one of the positions 2, 4 or 6 by:

- a linear, branched or cyclic C₁-C₁₈ alkyl radical, optionally substituted by at least one halogen and/or optionally interrupted by at least one oxygen; or
- a linear, branched or cyclic C₁-C₁₈ alkoxy radical, optionally substituted by at least one halogen and/or optionally interrupted by at least one oxygen; or
- a linear, branched or cyclic C₂-C₁₈ alkenyl radical, optionally substituted by at least one halogen and/or optionally interrupted by at least one oxygen;

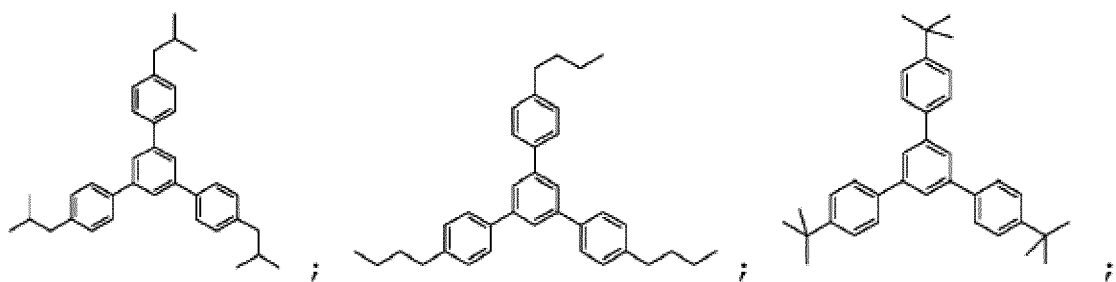
- the benzene rings B, C and D are substituted, independently of one another, in at least one *ortho*, *meta* or *para* position relative to the benzene ring A by:

- a linear, branched or cyclic C₁-C₁₈ alkyl radical, optionally substituted by at least one halogen and/or optionally interrupted by at least one oxygen; or
- a linear, branched or cyclic C₁-C₁₈ alkoxy radical, optionally substituted by at least one halogen and/or optionally interrupted by at least one oxygen; or
- a linear, branched or cyclic C₂-C₁₈ alkenyl radical, optionally substituted by at least one halogen and/or optionally interrupted by at least one oxygen; or
- a halogen;

at least one benzene ring B, C and D possibly comprising a 5 to 7-membered aliphatic ring fused thereto, provided that, when the benzene ring A is not substituted and the benzene rings B, C and D are each substituted by a methyl, the latter is not at *para* position relative to the benzene ring A.

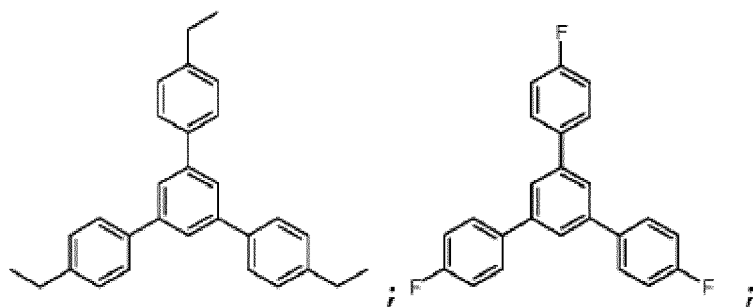
2. The use according to claim 1, **characterized by** the fact that the benzene ring A is non-substituted or substituted by C₁-C₁₈ alkoxy.
3. The use according to one of claims 1 or 2, **characterized by** the fact that the benzene rings B, C and D are substituted by:
- a linear, branched or cyclic C₁-C₁₈ alkyl radical, in particular C₁-C₁₂, more particularly C₁-C₆, optionally substituted by at least one halogen; or
 - at least one halogen.
4. The use according to one of claims 1 to 3, **characterized by** the fact that a halogen included in the definition of Formula I is F, Cl, Br and I, and in particular F, Cl and Br.
5. The use according to one of claims 1 to 4, **characterized by** the fact that the Formula I compound is selected from among:

5



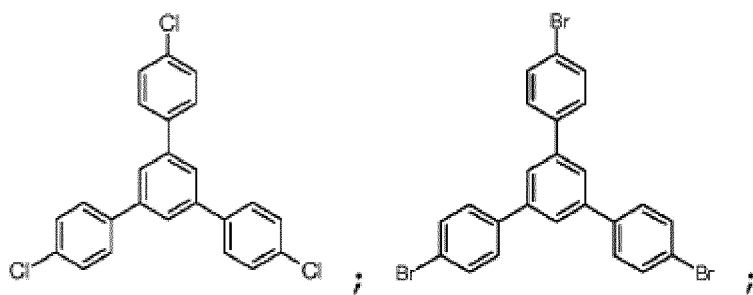
10

15



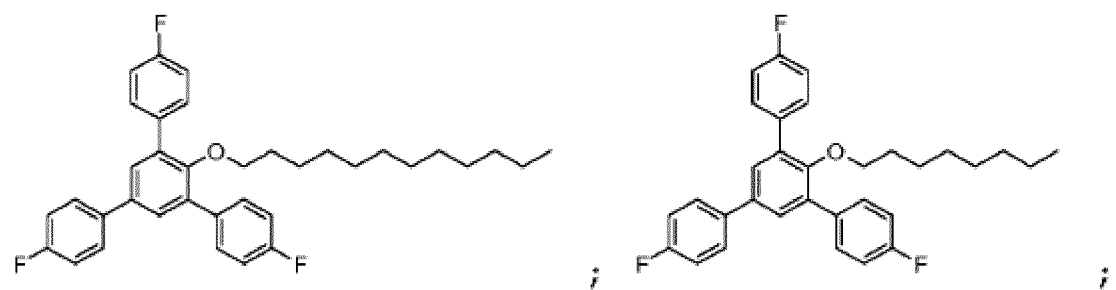
20

25



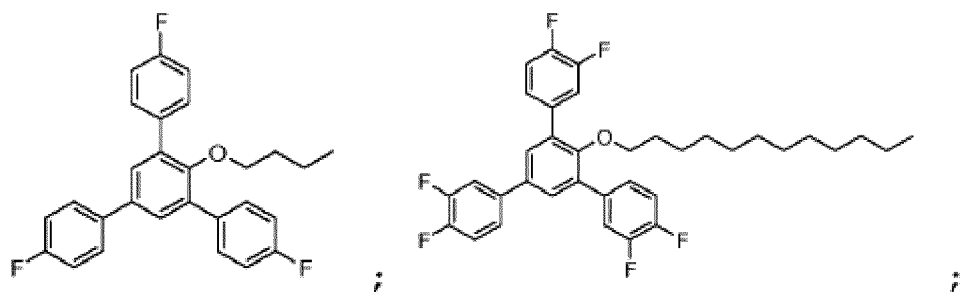
30

35



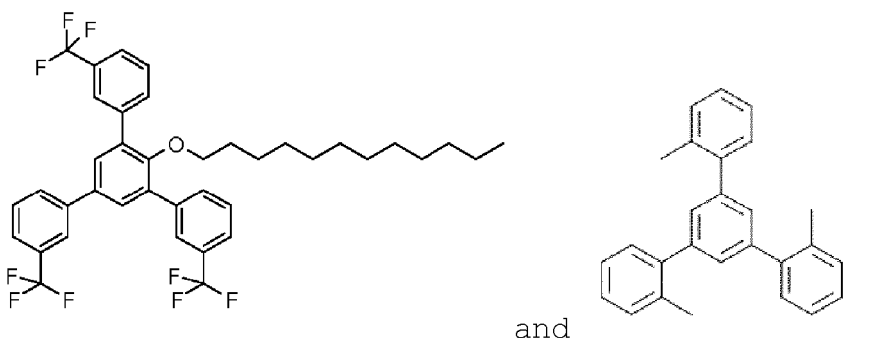
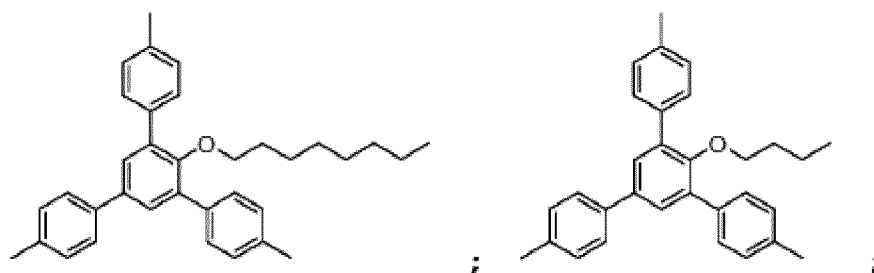
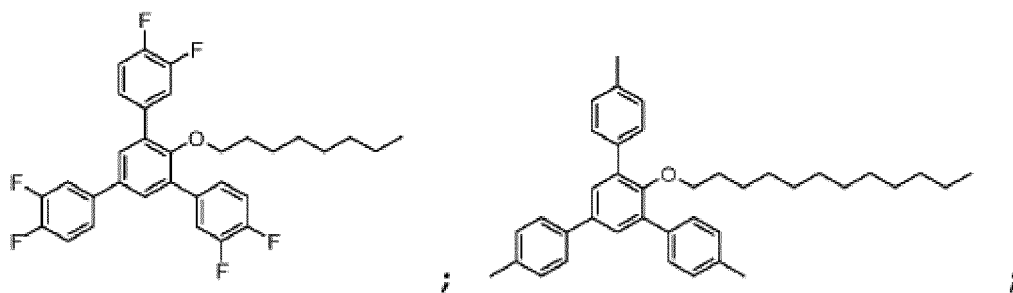
40

45

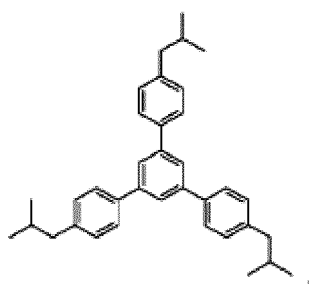


50

55



in particular:



6. Liquid fuel or motor fuel containing at least one Formula I compound such as defined in one of claims 1 to 5, **characterized by** the fact that the Formula I compound is added to the liquid fuel or motor fuel in a proportion of 0.01 to 500 mg/L, particularly in a proportion of 0.02 to 20 mg/L, and more particularly in a proportion of 0.1 to 5 mg/L.
7. A method for marking liquid fuels or motor fuels, **characterized by** the fact that a solution is prepared of 0.1 - 40 weight % of the Formula I compound such as defined in one of claims 1 to 5, in a solvent or mixture of solvents, and said solution is injected into the liquid fuel or motor fuel for example in-line into a pipeline or else into a loading arm of a tanker, or else into a tank to obtain the targeted concentration of the marker in the liquid fuel or motor fuel.
8. The method according to claim 7, **characterized by** the fact that a solution is prepared of 0.2 to 20 weight % of the Formula I compound in the solvent or mixture of solvents.

9. The method according to one of claims 7 and 8, **characterized by** the fact that the solvent(s) are selected from among aromatic solvents such as toluene, ethylbenzene, xylenes, mesitylene, 1,2,4-trimethylbenzene, cumene, p-cymene, aromatic hydrocarbons (e.g. Shellsol® A100, Solvarex® 10, Solvesso® 200); from among aliphatic solvents such as pentane, hexanes, cyclohexane, heptanes, 2,2,4-trimethylpentane, white spirits, kerosene, isoparaffins, paraffins; from among oxygen- and/or nitrogen-containing solvents such as ketones, ethers, esters, lactones, phenols, amides, lactams; or from among halogenated solvents such as chlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene, α,α,α -trifluorotoluene.
10. A method for determining whether liquid fuels or motor fuels have been tampered with by laundering, **characterized by** the fact that a sample is taken of the suspected tampered liquid fuel or motor fuel and it is analysed to determine whether the concentration of Formula I compound such as defined in one of claims 1 to 5 in said sample is less than the initial concentration, and in the affirmative it is inferred that the sample has been tampered with by laundering.
11. A method for determining whether liquid fuels or motor fuels have been tampered with by diluting, or have been used illegally, or have been the subject of smuggling or theft, **characterized by** the fact that a sample is taken of the liquid fuel or motor fuel suspected of having been tampered with or used illegally or of being the subject of smuggling or theft, and it is analysed to determine whether the Formula I compound such as defined in one of claims 1 to 5 is contained in said sample, and in the affirmative it is inferred that the sample has been tampered with or used illegally or is the subject of smuggling or theft.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 2012153132 A1 [0004]
- WO 2014008164 A [0005] [0092]
- US 5981283 A [0006]
- US 7858373 B [0007]

Littérature non-brevet citée dans la description

- ZHAO, Y. ; LI, J. ; LI, C. ; YIN, K. ; YE, D. ; JIA, X.
Green Chem., 2010, vol. 12, 1370 [0021]