

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 653**

51 Int. Cl.:

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: **25.03.2019 PCT/US2019/023861**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2019 WO19195014**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2019 E 19718505 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024 EP 3775111**

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

30 Prioridad:

05.04.2018 US 201862652945 P

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

28.08.2024

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, LLC (50.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US y
ROHM AND HAAS COMPANY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**WRIGHT, ROBERT J.;
JAZDZEWSKI, BRIAN A.;
SMITH, WARREN E.;
REYES, JEREMY CHRIS;
ASIF, ZAHID;
CUMMINS, CLARK H. y
WINNIFORD, WILLIAM L.**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 977 653 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 diarilo como marcadores de combustible

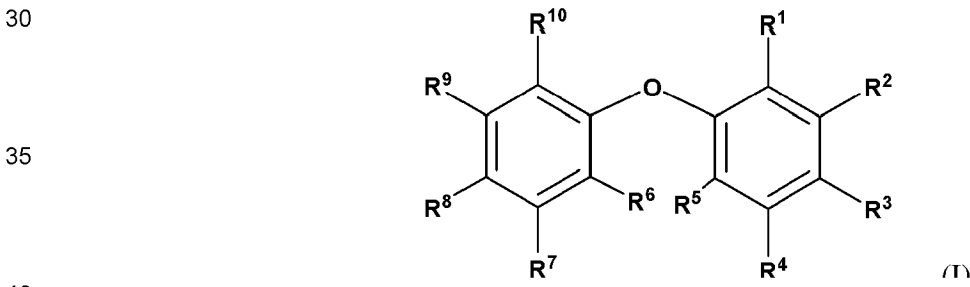
5 La presente invención se refiere a un nuevo método para producir hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites, así como nuevos compuestos útiles para este fin.

Se conoce bien en la técnica el marcado de hidrocarburos del petróleo y otros combustibles y aceites con diversos tipos de marcadores químicos. Se ha utilizado diversos compuestos para este fin, así como numerosas técnicas para la detección de marcadores, por ejemplo, espectroscopia de absorción y espectrometría de masas. Por ejemplo, la patente US- 9.587.187 describe el uso de éteres de tritarilo para su uso en el marcado de hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites. La solicitud de Estados Unidos 2016/272905 A describe el uso de, entre otros, determinados difenil éteres sustituidos con alcoxi como marcadores de combustible. La patente US-5.102.427 describe composiciones que comprenden entre otros un compuesto de alquil difenil éter. Las composiciones se añaden a combustibles de destilado medio para mejorar sus propiedades de flujo a baja temperatura.

Sin embargo, siempre existe la necesidad de compuestos marcadores adicionales para estos productos. Las combinaciones de marcadores se pueden usar como sistemas de marcado digital, formándose un código para el producto marcado con las proporciones de las cantidades. Serían deseables compuestos adicionales útiles como marcadores de combustible y lubricantes para maximizar los códigos disponibles. El problema que aborda la presente invención es encontrar marcadores adicionales útiles para marcar hidrocarburos líquidos y otros combustibles y aceites.

Declaración de la invención

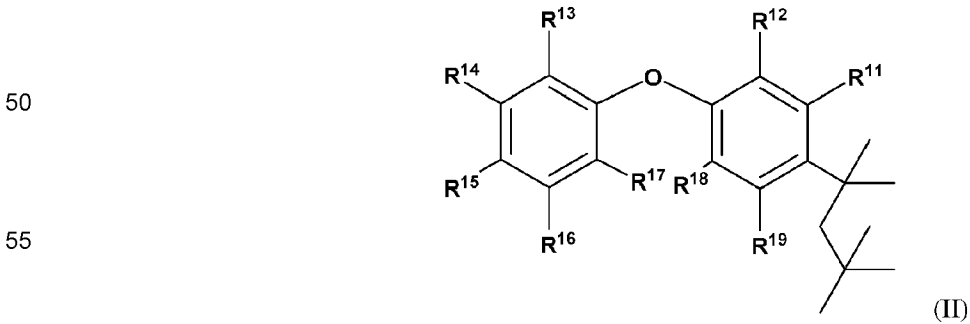
25 La presente invención proporciona además un método para marcar un hidrocarburo de petróleo o un combustible líquido de origen biológico; comprendiendo dicho método añadir a dicho hidrocarburo del petróleo o combustible líquido de origen biológico al menos un compuesto de fórmula (I)



donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno o hidrocarbilo;

donde cada compuesto que tiene la fórmula (I) está presente a un nivel de 0,01 ppm a 5 ppm.

45 La presente memoria descriptiva describe además (no según la invención reivindicada) un compuesto de fórmula (II)



60 donde R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ y R¹⁹ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄.

Descripción detallada

65 Los porcentajes son porcentajes en peso (% en peso) y las temperaturas son en °C, a menos se especifique de cualquier otra manera. El trabajo experimental se lleva a cabo a temperatura ambiente (20-25 °C), a menos que se especifique lo contrario. Las concentraciones expresadas en partes por millón (“ppm”) se calculan sobre una base de

- peso/volumen (mg/L). La expresión “hidrocarburo del petróleo” se refiere a productos que tienen una composición predominantemente de hidrocarburo, aunque pueden contener cantidades menores de oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo; los hidrocarburos del petróleo incluyen los crudos, así como los productos derivados de los procesos de refinado del petróleo; incluyen, por ejemplo, crudo, aceite lubricante, fluido hidráulico, líquido de frenos, gasolina, gasóleo, queroseno, combustible para aviación y gasóleo para calefacción. Los compuestos marcadores de la presente invención pueden añadirse a un hidrocarburo del petróleo o a un combustible líquido de origen biológico; algunos ejemplos de los anteriores son biodiésel, etanol, butanol, éter etílico de *terc*-butilo o mezclas de los mismos. Una sustancia se considera líquida si se encuentra en estado líquido a 20 °C. Un biodiésel es un combustible de origen biológico que contiene una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, especialmente ésteres metílicos. El biodiésel normalmente se produce por transesterificación de aceites vegetales vírgenes o reciclados, aunque también se pueden usar grasas animales. Un combustible de etanol es cualquier combustible que contiene etanol, en forma pura o mezclado con hidrocarburos del petróleo, por ejemplo, “gasohol”. Un grupo “hidrocarbilo” es un sustituyente obtenido a partir de un hidrocarburo alifático que puede ser lineal, ramificado o cíclico y que puede tener uno o más sustituyentes hidroxilo o alcoxi. Preferiblemente, los grupos hidrocarbilo están sin sustituir. Un grupo “alquilo” es un grupo hidrocarbilo saturado sustituido o sin sustituir que tiene una estructura lineal, ramificada o cíclica. Los grupos alquilo pueden tener uno o más sustituyentes hidroxilo o alcoxi. Preferiblemente, los grupos alquilo están sin sustituir. 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 un 98 % de un grupo alquilo concreto. Un grupo “alquenilo” es un grupo hidrocarbilo sustituido o sin sustituir que tiene una disposición lineal, ramificada o cíclica y que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono. Preferiblemente, los grupos alquenilo tienen no más de tres dobles enlaces carbono-carbono, preferiblemente no más de dos, preferiblemente uno. Los grupos alquenilo pueden tener uno o más sustituyentes hidroxilo o alcoxi. Preferiblemente, los grupos alquenilo están sin sustituir. Preferiblemente, los grupos alquilo y alquenilo son lineales o ramificados, es decir, acíclicos. Un grupo “alcoxi” es un sustituyente formado mediante la adición de un átomo de oxígeno en el punto de unión de un grupo hidrocarbilo, alquilo o alquenilo, respectivamente (por ejemplo, entre un grupo alquilo y un átomo de carbono de dibenzofurano). El número de átomos de carbono en un sustituyente incluye cualesquiera átomos de carbono que pueden encontrarse en los sustituyentes alquilo o alcoxi de los mismos. Preferiblemente, los compuestos de la presente invención contienen elementos en sus proporciones isotópicas de origen natural.
- Preferiblemente, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ tienen colectivamente al menos dos átomos de carbono, preferiblemente al menos tres, preferiblemente al menos cuatro. Preferiblemente, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ colectivamente no tienen más de 60 átomos de carbono, preferiblemente no más de 50, preferiblemente no más de 40, preferiblemente no más de 30. Preferiblemente, al menos uno de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ tiene al menos dos átomos de carbono, preferiblemente al menos tres, preferiblemente al menos cuatro, preferiblemente al menos cinco. Preferiblemente, los grupos hidrocarbilo son grupos alquilo o alquenilo, preferiblemente grupos alquilo.
- Preferiblemente, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno o hidrocarbilo C₁-C₃₀; preferiblemente hidrógeno, alquilo C₁-C₃₀ o alquenilo C₂-C₃₀; preferiblemente hidrógeno, alquilo C₁-C₃₀ o alquenilo C₂-C₃₀; preferiblemente hidrógeno, alquilo C₁-C₂₅ o alquenilo C₂-C₂₅; preferiblemente hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂ o alquenilo C₂-C₂₂; preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₂₂; preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈. Preferiblemente, los grupos alquilo que tienen al menos 3 átomos de carbono son lineales o ramificados, es decir, no cíclicos. En una realización preferida de la invención, R², R⁴, R⁷ y R⁹ son hidrógeno. Preferiblemente, R¹, R⁵, R⁶ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₆, preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₄.
- En el uso de los compuestos descritos en la presente memoria como marcadores, preferiblemente la cantidad mínima de cada compuesto añadido a un líquido que se va a marcar 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 2 ppm, preferiblemente 1 ppm, preferiblemente 0,5 ppm. Preferiblemente, la cantidad total máxima de compuestos marcadores es de 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 0,5 ppm. Preferiblemente, un compuesto marcador no es detectable por medios visuales en el hidrocarburo del petróleo o el combustible líquido de origen biológico marcado, es decir, no es posible determinar mediante observación visual no asistida del color u otras características que contiene un compuesto marcador. Preferiblemente, un compuesto marcador es uno que no se produce normalmente en el hidrocarburo del petróleo o el combustible líquido de origen biológico al que se añade, ya sea como un componente del hidrocarburo del petróleo o del combustible líquido de origen biológico en sí, o como un aditivo utilizado en el mismo.
- Preferiblemente, los compuestos marcadores tienen un valor de log P de al menos 3, donde P es el coeficiente de partición de 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 e indicado experimentalmente en la bibliografía se pueden estimar utilizando el método descrito en Meylan, W.M. & Howard, P.H., J. Pharm. Sci., vol. 84, pp. 83-92 (1995). Preferiblemente, el hidrocarburo del petróleo o el combustible líquido de origen biológico es un hidrocarburo del petróleo, biodiésel o etanol; preferiblemente, un hidrocarburo del petróleo o biodiésel; preferiblemente, un hidrocarburo del petróleo; preferiblemente, crudo, gasolina, gasóleo, queroseno, combustible para aviación o

gasóleo para calefacción; preferiblemente, gasolina. Preferiblemente, el compuesto marcador se añade en forma de solución en un disolvente, preferiblemente un disolvente de hidrocarburo.

Preferiblemente, los compuestos marcadores se detectan separándolos al menos parcialmente de los componentes del hidrocarburo del petróleo o del combustible líquido de origen biológico utilizando una técnica cromatográfica, por ejemplo, cromatografía de gases, cromatografía de líquidos, cromatografía en capa fina, cromatografía en papel, cromatografía de adsorción, cromatografía de afinidad, electroforesis capilar, intercambio iónico y cromatografía de exclusión por tamaño molecular. La cromatografía va seguida de al menos uno de los siguientes: (i) análisis por espectrometría de masas, y (ii) FTIR. Las identidades de los compuestos marcadores se determinan preferiblemente mediante análisis por espectrometría de masas. Preferiblemente, el análisis por espectrometría de masas se utiliza para detectar los compuestos marcadores en el hidrocarburo del petróleo o el combustible líquido de origen biológico sin realizar ningún tipo de separación. Como alternativa, los compuestos marcadores pueden concentrarse antes de su análisis, por ejemplo, destilando algunos de los componentes más volátiles de un hidrocarburo del petróleo o de un combustible líquido de origen biológico.

Preferiblemente, hay presencia de más de un compuesto marcador. El uso de compuestos marcadores facilita la incorporación en el hidrocarburo del petróleo o en el combustible líquido de origen biológico de información codificada que puede utilizarse para identificar el origen y otras características del hidrocarburo del petróleo o del combustible líquido de origen biológico. El código comprende las identidades y las cantidades relativas, por ejemplo, proporciones enteras fijas, de los compuestos marcadores. Para formar el código, pueden usarse uno, dos, tres o más compuestos marcadores. Los compuestos marcadores según la presente invención pueden combinarse con marcadores de otros tipos, por ejemplo, marcadores detectados mediante espectrometría de absorción, incluidos los divulgados en la patente estadounidense n.º 6.811.575; el documento de publ. de sol. de patente EP n.º 2004/0250469 y el documento de publ. de sol. EP n.º 1.479.749. Los compuestos marcadores se colocan directamente en el hidrocarburo del petróleo o el combustible líquido de origen biológico, o como alternativa, se colocan en un paquete de aditivos que contiene otros compuestos, por ejemplo, aditivos anti desgaste para lubricantes, detergentes para la gasolina, etc., y el paquete de aditivos se añade al hidrocarburo del petróleo o al combustible líquido de origen biológico.

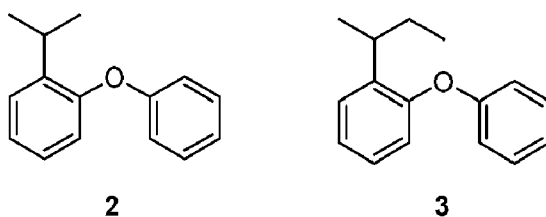
En el compuesto de fórmula (II), preferiblemente R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} y R^{19} son independientemente hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 ; preferiblemente hidrógeno o metilo, preferiblemente hidrógeno.

Los compuestos de esta invención se pueden preparar mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, permitiendo que los fenoles sustituidos reaccionen con una base fuerte y un haluro de arilo o sal de diariliodonio.

Ejemplos

Síntesis de marcadores

Síntesis de 1-isopropil-2-fenoxibenceno (2) y 1-(sec-butil)-2-fenoxibenceno (3)

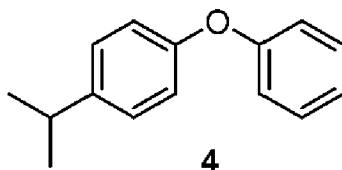


Se cargó un matraz de fondo redondo de 250 mL con *t*BuOK (1,809 g, 16,15 mmol) y THF (150 mL). La mezcla agitada se enfrió en un baño de hielo y se añadió lentamente 2-isopropilfenilo (2,0 gramos, 14,68 mmol) durante 2 minutos. La mezcla se agitó a 0 °C durante 15 min y se añadió triflato de difeniliodonio (7,57 g, 17,6 mmol) en 5 porciones durante 5 min. La reacción se agitó a ta durante 6 h. La reacción se inactivó con H₂O (150 mL). El contenido se colocó en un embudo de decantación y se extrajo con Et₂O (250 mL). La fase orgánica se aisló, se secó (Na₂SO₄), se filtró y se concentró. La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía en columna usando hexano como eluyente. Rendimiento = 2,66 g, 85,5 %. RMN ¹H (400 MHz, cloroformo-*d*) δ 7,36 - 7,24 (m, 3H), 7,17 - 7,08 (m, 2H), 7,06 - 6,99 (m, 1H), 6,96 - 6,83 (m, 3H), 3,29 (p, *J* = 6,9 Hz, 1H), 1,22 (d, *J* = 6,9 Hz, 6H). RMN ¹³C (101 MHz, cloroformo-*d*) δ 158,49, 153,70, 140,39, 129,76, 127,10, 126,98, 124,32, 122,46, 120,00, 117,66, 27,20, 23,14.

La síntesis de 1-(sec-butil)-2-fenoxibenceno (3) se realizó de la misma manera pero con 2-sec-butilfenol. Rendimiento = 59,8 %. RMN ¹H (400 MHz, cloroformo-*d*) δ 7,35 - 7,24 (m, 3H), 7,17 - 7,08 (m, 2H), 7,07 - 6,98 (m, 1H), 6,96 - 6,83 (m, 3H), 3,05 (q, *J* = 7,1 Hz, 1H), 1,73 - 1,52 (m, 2H), 1,19 (d, *J* = 7,0 Hz, 3H), 0,82 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H). RMN ¹³C (101 MHz, cloroformo-*d*) δ 158,55, 154,09, 139,28, 129,72, 127,73, 126,90, 124,27, 122,40, 120,06, 117,67, 34,11, 30,21, 21,11, 12,38.

Síntesis de 1-isopropil-4-fenoxibenceno (4)

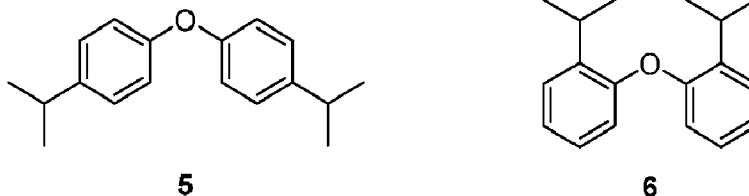
5



10 Se cargó un vial de vidrio Chem de 40 mL con el 4-isopropilfenol (4,0 g, 29,4 mmol) y KOH molido (1,38 g, 24,7 mmol). La mezcla se calentó durante 10 minutos a 140 °C y se disolvió todo el KOH. La reacción se enfrió a ta durante 5 minutos y se añadieron CuCl (0,12 g, 1,2 mmol) y PhCl (4,6 g, 41,1 mmol). La mezcla se calentó a 170 °C durante 18 h. Se retiró una alícuota y el análisis por RMN ¹H mostró una conversión del 14 % en el producto. La reacción se procesó mediante tratamiento con CH₂Cl₂ (100 mL) y HCl 1 M (75 mL). La capa orgánica se aisló, se secó con Na₂SO₄ y se filtró. El disolvente se retiró a presión reducida y el producto se purificó mediante cromatografía en columna sobre una columna de sílice Biotage de 100 g usando hexanos. Rendimiento = 1,1 g, 21 %. RMN ¹H (400 MHz, cloroformo-*d*) δ 7,35 - 7,24 (m, 3H), 7,17 - 7,08 (m, 2H), 7,07 - 6,98 (m, 1H), 6,96 - 6,83 (m, 3H), 3,05 (q, *J* = 7,1 Hz, 1H), 1,73 - 1,52 (m, 2H), 1,19 (d, *J* = 7,0 Hz, 3H), 0,82 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H). RMN ¹³C (101 MHz, cloroformo-*d*) δ 158,55, 154,09, 139,28, 129,72, 127,73, 126,90, 124,27, 122,40, 120,06, 117,67, 34,11, 30,21, 21,11, 12,38.

20 Síntesis de 4,4'-oxibis(isopropilbenceno) (5) y 2,2'-oxibis(isopropilbenceno) (6)

25

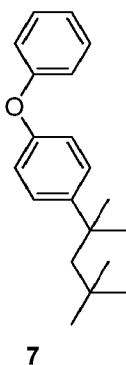


30 Se cargó un vial de vidrio Chem de 40 mL con 4-isopropilfenol (2,45 g, 18,0 mmol) y KOH molido (0,85 g, 15,1 mmol). La mezcla se calentó durante 20 minutos a 140 °C con agitación vigorosa. La reacción se enfrió a ta durante 10 minutos y se añadieron CuCl (0,071 g, 0,072 mmol) y 1-bromo-4-isopropilbenceno (5,0 g, 25,2 mmol). El vial se tapó y la mezcla se calentó a 190 °C durante 5 horas. La reacción se trató vertiendo el contenido en un embudo de decantación con agua (100 mL) y CH₂Cl₂ (100 mL). La capa orgánica se aisló, se secó (MgSO₄) y se filtró. El producto se purificó mediante cromatografía en columna utilizando una columna Biotage de 50 g y un gradiente de 0 a 15 % de CH₂Cl₂ en hexano sobre 12 columnas. El compuesto fue eluido de 4 a 8 longitudes de columna. El rendimiento aislado fue de 1,9 g, el rendimiento basado en KOH fue del 49,6 %. RMN ¹H (400 MHz, cloroformo-*d*) δ 7,23 - 7,10 (m, 4H), 6,98 - 6,85 (m, 4H), 2,88 (hept, *J* = 6,9 Hz, 2H), 1,23 (d, *J* = 7,0 Hz, 12H). RMN ¹³C (101 MHz, cloroformo-*d*) δ 155,59, 143,61, 127,60, 118,71, 33,59, 24,30.

35 La síntesis de 2,2'-oxibis(isopropilbenceno) (6) se realizó de la misma manera, pero con 2-isopropilfenol y 1-bromo-2-isopropilbenceno. El rendimiento fue del 45,2 % basado en KOH. RMN ¹H (400 MHz, cloroformo-*d*) δ 7,39 - 7,28 (m, 2H), 7,15 - 7,01 (m, 4H), 6,76 - 6,67 (m, 2H), 3,36 (hept, *J* = 6,9 Hz, 2H), 1,27 (d, *J* = 6,9 Hz, 12H). RMN ¹³C (101 MHz, cloroformo-*d*) δ 154,83, 139,36, 126,89, 126,87, 123,30, 118,02, 27,42, 23,06.

45 Síntesis de 1-fenoxi-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)benceno (7)

50



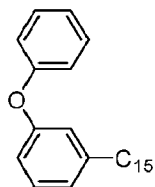
55

60

65 Se cargó un matraz de fondo redondo de 250 mL con tBuOK (2,38 g, 21,3 mmol) y THF (150 mL). La mezcla agitada se enfrió en un baño de hielo y se añadió lentamente t-octilfenol (4,0 gramos, 19,4 mmol) durante 2 minutos. La mezcla se agitó a 0 °C durante 15 min y se añadió triflato de difeniliodonio (10 g, 23,3 mmol) en 5 porciones durante 5 min. La reacción se agitó a ta durante 3 h. La reacción se inactivó con H₂O (150 mL). El contenido se colocó en un embudo

de decantación y se extrajo con Et₂O (250 mL). La fase orgánica se aisló, se secó (Na₂SO₄), se filtró y se concentró. La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía en columna usando hexano como eluyente. Rendimiento = 3,2 g, 58 %. RMN ¹H (400 MHz, cloroformo-*d*) δ 7,41- 7,26 (m, 4H), 7,10 - 6,89 (m, 5H), 1,72 (s, 2H), 1,37 (s, 6H), 0,73 (s, 9H). RMN ¹³C (101 MHz, cloroformo-*d*) δ 157,79, 154,43, 145,22, 129,64, 127,44, 122,78, 118,47, 118,38, 57,11, 38,23, 32,40, 31,80, 31,66.

Síntesis de 1-(pentadecil)-3-fenoxibenceno (**8**)



8

Un matraz de fondo redondo de 250 mL se cargó con tBuOK (1,6 g, 14,4 mmol) y THF (150 mL) y el matraz se enfrió en un baño de hielo. A esta suspensión agitada, se añadió lentamente 3-pentadecilfenol (4 gramos, 13,1 mmol) durante 2 minutos. La mezcla se agitó a 0 °C durante 15 min y se añadió triflato de difeniliodonio (6,8 g, 15,8 mmol) en 5 porciones durante 5 min. La reacción se agitó a ta durante 3 h. La reacción se inactivó con H₂O (150 mL). El contenido se colocó en un embudo de decantación y se extrajo con Et₂O (250 mL). La fase orgánica se aisló, se secó (Na₂SO₄), se filtró y se concentró. La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía en columna usando hexano como eluyente. El rendimiento aislado fue de 2,85 g, 57 % RMN ¹H (400 MHz, cloroformo-*d*) δ 7,32 (td, *J* = 7,9, 2,5 Hz, 2H), 7,27 - 7,18 (m, 1H), 7,08 (dd, *J* = 8,6, 6,2 Hz, 1H), 7,05 - 6,98 (m, 2H), 6,92 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H), 6,89 - 6,76 (m, 2H), 2,65 - 2,50 (m, 2H), 1,59 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H), 1,26 (d, *J* = 4,5 Hz, 24H), 0,88 (dd, *J* = 8,4, 5,8 Hz, 3H). RMN ¹³C (101 MHz, cloroformo-*d*) δ 157,62, 157,22, 145,22, 129,80, 129,54, 123,58, 123,11, 119,19, 118,86, 116,26, 35,99, 32,09, 31,47, 29,86, 29,83, 29,75, 29,70, 29,64, 29,53, 29,43, 22,86, 14,27.

Lavado de 7, 8 y Análisis

Las muestras se realizaron a una concentración de 3 mg/l en diésel que se había tratado con alúmina básica y se filtraron. La muestra de diésel marcado se mezcló con un agente de lavado en las proporciones deseadas. Se añadió una barra de agitación magnética a la muestra y se dispuso sobre una placa de agitación magnética multiposición. Todas las muestras se agitaron durante 4 horas a 200 rpm. Después de cuatro horas, se dejaron reposar todas las muestras durante 30 minutos. Se tomó una alícuota de la parte superior y se filtró a través de un filtro de PTFE de 0,45 micrómetros. Las muestras lavadas junto con los controles que no estuvieron expuestos al lavado se analizaron por GC/MS con los parámetros a continuación

Cromatógrafo de gases Agilent 6890

Automuestreador: Agilent 7683B Series

Detector: Detector de espectrometría de masas Agilent MSD 5973N

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

Estufa: Temperatura inicial: ≤ 100 °C

Rampa 1 a 10 °C/minuto a 280 °C, manteniendo 0 min

Rampa 2 a 10 °C/minuto a 320 °C, manteniendo 5 min

Puerto de inyección: 280 °C

Línea de transferencia: 280 °C

Modo de inyección: Sin división

Gas portador: Helio

Caudal de la columna: 1,4 ml/min, modo de flujo constante

Tiempo de purga: 20 min

Caudal de purga: 20 ml/min

Retraso de viscosidad: 1

5 Volumen de inyección: 1 µL

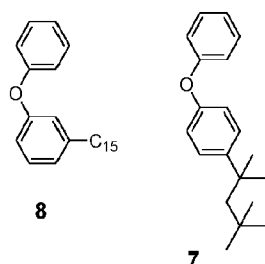
Modo de adquisición: SIM

Retraso del disolvente: 13 min

10 EM cuad.: 200 °C

Fuente de EM: 250 °C

15



20

25

Agente de lavado	Comentarios	8	7
Óxido de Al neutro	5 % w/v	95,1	93,5
Óxido de Al básico	5 % w/v	105,1	103,4
30 Bentonita	5 % w/v	103,2	107,8
HCl conc.	5 % w/v	102,6	101,2
Tierra de Fuller	5 % w/v	101,3	99,5
35 H ₂ O ₂ -30%	50 v/v	101,3	96,1
Gel de sílice	5 % w/v	106,8	100,6
Lejía (comercial)	5 % w/v	103,9	101,6
40 Carbón activado	5 % w/v	98,9	95,8
Metanol	50 % v/v	120,2	106,3
Acetonitrilo	50 % v/v	118,5	103,9
45 H ₂ SO ₄ conc.	5 % w/v	105,3	107,1
HNO ₃ conc.	5 % w/v	100,3	106,8

50

Lavado de éter de difenilo (1), 2-6 y análisis (no según la invención reivindicada)

55

Se prepararon muestras de 1-6 a una concentración de 10 mg/l en diésel que se había tratado con alúmina básica y se filtraron. Las muestras de diésel marcado se mezclaron con agente de lavado en las proporciones deseadas. Se añadió una barra de agitación magnética a la muestra y se dispuso sobre una placa de agitación magnética multiposición. Todas las muestras se agitaron durante 4 horas a 200 rpm. Después de cuatro horas, se dejaron reposar todas las muestras durante 30 minutos. Se extrajo una alícuota de la parte superior y se filtró a través de una jeringa con un filtro de PTFE de 0,45 micrómetros. Las muestras lavadas, junto con el control que no se había expuesto al lavado, se analizaron mediante CG/EM como se describe a continuación.

60

El análisis cuantitativo y la separación de los marcadores del combustible de la matriz del combustible se logró mediante un método de cromatografía de gases bidimensional de fracciones parciales (“heartcutting”). Para obtener la capacidad de separación de fracciones parciales en la estufa, se utiliza un interruptor Dean basado en la tecnología de flujo capilar. En el método se emplea una columna DB-17HT (15 m × 250 µm × 0,15 µm) en la primera dimensión (D1) y una columna VF-WAXms (30 m × 250 µm × 1,0 µm) en la segunda dimensión (D2). Se utilizó un detector de ionización por llama (FID) como detector en la D1 y un detector de masas selectivo (MSD) para la detección de bajo nivel de los marcadores en la columna de la D2 usando el modo de supervisión de ion único (SIM). Los tiempos de retención de los marcadores en la D1 que determinan el tiempo de separación de fracciones parciales se obtuvieron

65

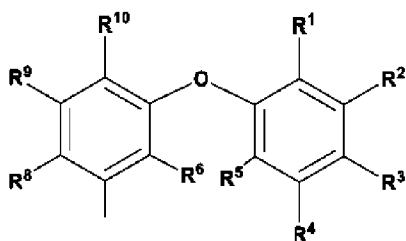
ES 2 977 653 T3

utilizando patrones en xilenos. Los espectros de masas completos de los marcadores individuales se obtuvieron para determinar el fragmento de ion más selectivo que proporcionó la mejor sensibilidad y selectividad para el análisis de los marcadores en la matriz de combustible. La cuantificación se realizó utilizando calibración externa multipunto.

5									
10	1	2	3	4	5	6			
15	1	2	3	4	5	6			
20	Agente de lavado	Comentarios		1	2	3	4	5	6
	Adsorbentes								
	Óxido de Al neutro		5 % w/v	94 %	97 %	94 %	92 %	95 %	99 %
	Óxido de Al básico		5 % w/v	94 %	97 %	97 %	94 %	95 %	99 %
	Bentonita		5 % w/v	99 %	101 %	101 %	100 %	100 %	100 %
25	Gel de sílice		5 % w/v	89 %	91 %	90 %	87 %	89 %	92 %
	Tierra de Fuller		5 % w/v	97 %	98 %	97 %	96 %	97 %	98 %
	Carbón activado		5 % w/v	91 %	99 %	98 %	97 %	101 %	101 %
30	Bases								
	KOH (40 %)		5 % w/v	100 %	99 %	99 %	99 %	101 %	99 %
	NaOH (40 %)		5 % w/v	100 %	99 %	99 %	99 %	101 %	99 %
35	NaOMe (30 % en peso) en MeOH		5 % w/v	101 %	96 %	101 %	102 %	99 %	95 %
	KOH y MPEG 350 (0,5 % en peso)		5 % w/v	100 %	99 %	98 %	99 %	102 %	99 %
	Ácidos								
40	Conc. de H ₂ SO ₄		5 % w/v	92 %	103 %	104 %	102 %	101 %	104 %
	Conc. de HNO ₃		5 % w/v	102 %	103 %	102 %	101 %	99 %	103 %
	Conc. De HCl		5 % w/v	102 %	100 %	99 %	100 %	102 %	100 %
45	Oxidantes								
	H ₂ O ₂ 30 %		5 % v/v	103 %	101 %	101 %	102 %	101 %	99 %
	Lejía (comercial)		5 % v/v	102 %	100 %	99 %	99 %	103 %	99 %
50	Disolventes								
	Metanol		50 % v/v	100 %	101 %	101 %	102 %	103 %	102 %
	Acetonitrilo		50 % v/v	57 %	78 %	80 %	73 %	90 %	91 %
55	Temperatura								
	-30 C		4 h y filtro	103 %	101 %	103 %	103 %	102 %	101 %
	60 C		4 h y filtro	102 %	100 %	104 %	103 %	103 %	102 %

REIVINDICACIONES

1. Un método para marcar un hidrocarburo del petróleo o un combustible líquido de origen biológico; comprendiendo dicho método añadir a dicho hidrocarburo del petróleo o combustible líquido de origen biológico al menos un compuesto de fórmula (I)



(I)

en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno o hidrocarbilo; donde cada compuesto que tiene la fórmula (I) está presente a un nivel de 0,01 ppm a 5 ppm, calculado en una base de peso por volumen como mg/L.

2. El método de la reivindicación 1, en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno o hidrocarbilo C₁-C₃₀.
3. El método de la reivindicación 2, en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₃₀ o alqueniilo C₂-C₃₀.
4. El método de la reivindicación 3, en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ tienen colectivamente al menos dos átomos de carbono.
5. El método de la reivindicación 4, en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₂₅.
6. El método de la reivindicación 4, en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈.
7. El método de la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en donde R², R⁴, R⁷ y R⁹ son hidrógeno.
8. El método de la reivindicación 7, en donde R¹, R⁵, R⁶ y R¹⁰ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₆.
9. El método de las reivindicaciones 1 a 8, en donde cada compuesto que tiene la fórmula (I) está presente a un nivel de 0,01 ppm a 2 ppm, calculado en una base de peso por volumen como mg/L.
10. El método de las reivindicaciones 1 a 8, en donde cada compuesto que tiene la fórmula (I) está presente a un nivel de 0,01 ppm a 1 ppm, calculado en una base de peso por volumen como mg/L.
11. El método de las reivindicaciones 1 a 8, en donde cada compuesto que tiene la fórmula (I) está presente a un nivel de 0,01 ppm a 0,5 ppm, calculado en una base de peso por volumen como mg/L.