

P. 4.744 :

OL No. 39725 Clase 250

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1946

173031

28 MAR. 1946

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCIÓN

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de ETHYL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 405, Lexington Avenue, Nueva York, N. Y., ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE  
"COMPUESTOS ANTI-DETONANTES".

=====

5 Este invento se refiere a compuestos anti-detonantes. Se han hecho muchas tentativas para usar hierro carbonilo como agente anti-detonante en los motores de alta compresión, principalmente porque puede elaborarse a un precio más bajo que los alquillos de plomo. Algunas de estas ten-



1946

73031

tativas han incluido el empleo de alquilos de plomo en cantidades proporcionales muy pequeñas. Estos ensayos no han tenido un éxito apreciable, no siendo muy evidente la razón de este fracaso. Que los inventores sepan, las tentativas en cuestión han sido basadas en una consideración primaria del empleo de hierro carbonilo y los otros factores fueron completamente secundarios a éste.

El empleo de plomo alquilo o de hierro pentacarbonilo solos en un combustible para motor da un resultado beneficioso y se supuso que el uso conjunto de ambos daría un resultado que podría ser ~~astorminas~~ ~~de~~ ~~en~~ ~~tema~~ ~~o~~ ~~base~~ del conocimiento de las propiedades anti-detonantes de los compuestos individuales. Sin embargo, el uso de los dos juntos puede producir un resultado negativo en el sentido de que el efecto anti-detonante de una mezcla de los dos puede ser menor que el de uno de ellos usado individualmente.

Se ha comprobado que tratando cada una de las mezclas de hierro pentacarbonilo y plomo alquilo básicamente como una nueva composición única antidetonante, determinando las propiedades anti-detonantes intrínsecas y evaluando luego estas propiedades anti-detonantes intrínsecas en relación con otras características de cada uno de los componentes, se obtiene un concepto nuevo y diferente de la utilidad de las mezclas de estos dos compuestos anti-detonantes.

El objeto del presente invento es crear útiles mezclas anti-detonantes de plomo tetraalquilo y hierro pentacarbonilo.

De acuerdo con el invento se crea un agente anti-de-



1946

1,0031

tonante para su uso con el combustible de motores, el cual  
comprende una mezcla de hierro penta-carbonilo y plomo tetraalquilo cuyas proporciones, en un gráfico que dé gramos  
de plomo por 3.78 litros de combustible como escala de abscisas y gramos de hierro como escala de ordenadas, están dentro  
5 de un área limitada por líneas rectas trazadas a través del origen y los puntos R y S que tienen como coordenadas, respectivamente, 3.18 gramos de plomo, 1.63 gramos de hierro  
y 1.06 gramos de plomo, 2.52 gramos de hierro y la línea horizontal NR, cuya ecuación es  $Y = 1.63$ , inclusive.

La figura única del dibujo es un gráfico que ilustra los valores anti-detonantes de diferentes mezclas de plomo tetraalquilo y hierro penta-carbonilo cuando se añaden a un combustible base muy empleado comercialmente. Este combustible fue la base de la gasolina Red Crown de la  
15 Standard Oil Company de Indiana, según se vendió de 1935 a 1941. El método de ensayo fue el método A.S.T.M. D-357-39 T, conocido también como método de motor A.S.T.M. El eje horizontal UX indica la cantidad de plomo alquilo en la  
mezcla por 3.78 litros de combustible y el eje vertical UY  
20 indica la cantidad de hierro penta-carbonilo en la mezcla por 3.78 litros de combustible. Como quiera que la cantidad de plomo en un volumen dado de los diferentes alquilos de plomo no es constante, la cantidad de plomo alquilo se  
indica en gramos de plomo por 3.78 litros. Análogamente  
25 se indica en gramos de hierro por 3.78 litros la cantidad de hierro penta-carbonilo. En gracia a la conveniencia, los volúmenes correspondientes de plomo tetraalquilo y hierro penta-



1946

173031

tacarbonilo se muestran entre paréntesis en las escalas horizontal y vertical, respectivamente.

Cada línea, A a M inclusive, indica mezclas que tienen un valor anti-detonante constante. Las mezclas indicadas por la línea A tienen el valor anti-detonante mínimo y las líneas situadas a la derecha de A indican mezclas de valor anti-detonante progresivamente creciente. Cada una de estas líneas puede usarse de la manera siguiente, tomando la línea M como ejemplo. Esta línea nace en el eje horizontal en 1.32 gramos de plomo (1.25 cc. de plomo tetraetilo) y 0.0 gramos de hierro por 3.78 litros de combustible, indicando que el combustible contiene 1.32 gramos de plomo y nada de hierro pentacaarbonilo. Si al combustible base se le añaden 0.21 gramos de hierro (0.5 cc. de hierro pentacaarbonilo), entonces, para mantener constante el valor anti-detonante de la curva, sería de esperar que se necesitarían menos de 1.32 gramos de plomo y, por consiguiente, que un punto P de la curva, con una ordenada de 0.21 gramos de hierro quedaría a la izquierda del punto de origen de la curva, como se indica en el gráfico. En lugar de pasar a la izquierda a través del punto P, la curva pasa a la derecha del mismo a través de P'. Esto demuestra que la adición de hierro pentacarbonilo ha disminuido la eficacia del plomo tetraetilo y que deben usarse más de 1.32 gramos de plomo para obtener un efecto anti-detonante igual al de 1.32 gramos de plomo solo por 3.78 litros. En esta curva, 0.21 gramos de hierro y 1.46 gramos de plomo por 3.78 litros son iguales en efecto anti-detonante a 0.0 cc. de hierro y 1.32 gramos de plomo por

LA MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



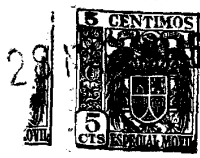
175001

3.78 litros. Una mezcla de 0.55 gramos de hierro (1.3 cc. de hierro pentacarbonilo) y 1.32 gramos de plomo por 3.78 litros, tiene el mismo efecto que los 0.0 gramos de hierro y 1.32 gramos de plomo por 3.78 litros. Entre estos dos puntos de la curva las combinaciones son tan mutuamente tóxicas que la adición del hierro pentacarbonilo da por resultado una pérdida de valor anti-detonante y, por consiguiente, la adición de hierro pentacarbonilo es perniciosa. Ningún valor se obtiene del hierro pentacarbonilo hasta que se usan más de 0.55 gramos de hierro por 3.78 litros.

5  
10  
15  
20  
Siguiendo la línea II hacia su intersección con el eje vertical, el gráfico muestra que existe un efecto similar mutuamente tóxico cerca de este eje aunque no es tan extenso como cerca del eje horizontal. Entre estas dos partes de la curva, cada uno de los compuestos anti-detonantes presentes en la mezcla da un resultado útil, pero en ningún punto de la curva el valor de la mezcla es igual a la suma de los valores de los dos constituyentes. El valor de una mezcla no puede predecirse basándose en el conocimiento de los valores de cada uno de los componentes en las mezclas.

25  
Se ha comprobado que las mezclas útiles de hierro pentacarbonilo y plomo tetraalquilo están situadas dentro del área limitada por las líneas OR, OS y NR inclusive.

La mezcla elegida depende del coste de los componentes de la misma, el aumento del valor anti-detonante deseado de la mezcla, la naturaleza del combustible-base, el tipo de motor, las condiciones del funcionamiento del mismo, y la proporción incrementada en el desgaste del motor que



173031

puede atribuirse a la mezcla anti-detonante.

A causa del menor coste del hierro pentacarbonilo parecería que todas las mezclas deberían elegirse cerca de la línea OS. El menor punto de ebullición del hierro pentacarbonilo sugiere también esto, considerando que la mezcla anti-detonante será distribuida con más uniformidad durante los periodos de mala distribución del combustible. Con motores que en el funcionamiento tienden a una ignición prematura, preferimos emplear mezclas que tienen un contenido relativamente elevado de hierro pentacarbonilo porque hemos comprobado que los productos de la combustión del hierro pentacarbonilo que permanecen en la cámara de combustión tienen menos tendencia a determinar un encendido prematuro que los de plomo tetraetilo. Cuando los motores se hacen funcionar con mezclas ricas de combustible y aire (gran contenido de combustible) como, por ejemplo, durante el despegue de los aviones, es deseable un contenido relativamente alto de hierro pentacarbonilo a causa de que en estas condiciones el hierro pentacarbonilo tiene una eficacia aumentada en relación con los compuestos de plomo tetraalquilo.

Se ha comprobado, sin embargo, que ciertas condiciones en el funcionamiento de los motores exigen un campo más amplio de mezclas que las situadas cerca de la línea OS. Si un motor puede operar en condiciones detonantes a gran velocidad o a mezcla alta o temperatura alta de los cilindros a pequeña velocidad, es deseable elegir mezclas situadas más lejos a la derecha de la línea OS del gráfico, a causa de la eficacia relativamente baja del hierro penta-



1946

173331

5 carbonilo y de la alta eficacia de plomo tetraetilo en dichas condiciones cuando se usan mezclados. La disminución en la eficacia del hierro pentacarbonilo en estas condiciones es tan grande como para sugerir la posibilidad de una descomposición prematura. En estas condiciones, el plomo tetraetilo mantiene su eficacia.

10 En el gráfico se representa la eficacia de las mezclas de hierro pentacarbonilo y plomo tetraetilo hasta concentraciones de 2.52 gramos de hierro (6.00 cc. de hierro pentacarbonilo) por 3.78 litros de manera que se indique la naturaleza de las curvas. El óxido de hierro formado por la combustión del hierro pentacarbonilo es un abrasivo y produce el desgaste del motor. Se ha descubierto que esta acción abrasiva resulta disminuida por el uso de cantidades substanciales de compuestos anti-detonantes de plomo alquilo con el  
15 hierro pentacarbonilo. Este efecto es apenas perceptible con proporciones situadas cerca de la línea OS, es pronunciado con proporciones situadas cerca de la línea OT, y mayor aún con proporciones que están cerca de la línea OR. Sin  
20 embargo, a causa del excesivo desgaste del motor que va asociado al uso de grandes cantidades de hierro pentacarbonilo, incluso cuando está presente el plomo tetraetilo, se emplean mezclas que tienen un contenido de hierro pentacarbonilo de no más de 4.0 cc. por 3.78 litros, equivalente a 1.68 gramos  
25 de hierro, como se indica por la línea NR.

Por las razones que se han mencionado, las mezclas preferidas para el funcionamiento general de motores están situadas entre las líneas OS y OT inclusive del gráfico.



173031

Para uso general, en todos los tipos de motores y combustibles-base a través del amplio campo de condiciones climato-  
lógicas y de conducción que se encuentran en el servicio  
se usan tres partes de hierro pentacarbonilo en volumen con  
5 una parte de plomo tetraetilo. Esta mezcla no es crítica y  
las pequeñas variaciones en cualquier sentido dan virtualmen-  
te los mismos resultados. Sin embargo, cuando el contenido  
de hierro pentacarbonilo se aproxima a 4.0 cc. por 3.78 li-  
tros (línea NR) puede ser deseable usar proporciones situa-  
10 das cerca de la línea OT o a la derecha de la misma para im-  
pedir el desgaste del motor.

Se sabe bien que los diferentes combustibles tie-  
nen susceptibilidades diferentes hacia los compuestos anti-  
detonantes y la medición de esta susceptibilidad es un pro-  
15 cedimiento standard. Los diferentes combustibles tienen  
también efectos diferentes sobre la toxicidad mutua del plo-  
mo tetraetilo y del hierro pentacarbonilo. En general, es-  
ta toxicidad mutua alcanza un máximo en los combustibles de  
base muy aromático y un mínimo en combustibles parafínicos  
20 muy volátiles. La toxicidad mutua tiende a ser mayor cuan-  
do aumenta la insaturación. En todos los combustibles es-  
te efecto se determina fácilmente por el mismo procedimiento  
standard que se usa al medir la susceptibilidad para los  
compuestos anti-detonantes. Con todos estos combustibles,  
25 las mezclas son las descritas arriba y definidas en el grá-  
fico por las líneas OR, Os, OT y Nr, sin embargo, en el ca-  
so de combustibles que ten toxicidad mutua insólitamente ele-  
vada, se prefiere emplear mezclas situadas bastante próximas



28

46

173031

a la línea OT.

Las curvas para las mezclas que contienen otros alquilos de plomo con hierro pentacarbonilo pueden apartarse de las curvas para mezclas que contienen hierro pentacarbonilo y plomo tetraetilo, pero si varían, las diferencias no son importantes como para una selección de la mezcla a usar.

El plomo tetraetilo se usa más ampliamente que ningún otro compuesto de plomo como anti-detonante y por esta razón ha sido descrito anteriormente su uso con hierro pentacarbonilo. El campo más útil de los alquilos de plomo para su mezcla con hierro pentacarbonilo parece extenderse desde el plomo dimetil dietilo hasta los alquilos más pasados, tales como el plomo tetra-n-butilo. La utilidad del plomo tetrametilo y del plomo trimetiletilo para fines anti-detonantes es pequeña, en comparación con los otros alquilos. En lugar de o con plomo tetraetilo puede emplearse en las mezclas cualquier otro alquilo de plomo.

Es sabido bien que con los compuestos anti-detonantes de plomo alquilo se usan halogenuros y los mismos pueden emplearse en las mezclas de acuerdo con el contenido de los alquilos de plomo presentes.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 12 de junio de 1943, bajo el número 490.659, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.



AR. 1946

173031

-o- N O T A -o-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5           1º - Mejoras introducidas en la preparación de agentes anti-detonantes para su uso en combustibles para motor, caracterizados por el hecho de que los mismos comprenden una mezcla de hierro pentacarbonilo y un plomo tetraalquilo cuyas proporciones, sobre un gráfico que dé gramos de plomo por 3,78  
10   litros de combustible como escala de abscisas y gramos de hierro como escala de ordenadas, están situadas dentro de una superficie limitada por líneas rectas trazadas a través del origen y de los puntos R y S que tienen respectivamente como coordenadas 3.18 gramos de plomo, 1.68 gramos de hierro y 1.06  
15   gramos de plo, 2.52 gramos de hierro, y la línea horizontal RR, cuya ecuación es  $y = 1.68$  inclusive.

20           2º - Mejoras introducidas en la preparación de agentes anti-detonantes según se reivindican en el punto 1º., caracterizados por el hecho de que las proporciones de dicha mezcla de hierro pentacarbonilo y un plomo tetraalquilo están situadas dentro de un área limitada por líneas rectas trazadas a través del origen y los puntos T y S que tienen respectivamente como coordenadas 2.65 gramos de plomo, 2,52 gramos de



R. 1946

173037

hierro y 1.06 gramos de plomo, 2.52 gramos de hierro y la línea horizontal NR, cuya ecuación es  $y = 1.68$  inclusive.

3º - Mejoras introducidas en la preparación de agentes anti-detonantes según se reivindican en los puntos 1º o 2º., caracterizados por el hecho de que dicho plomo tetra-  
5 alquilo es plomo tetraetil.

4º - Mejoras introducidas en la preparación de mezclas anti-detonantes según se reivindican en los puntos 1º o 2º., caracterizados por el hecho de que las mismas consisten  
10 en volumen, virtualmente de tres partes de hierro pentacarbonilo y una parte de plomo tetraetil.

5º - Mejoras introducidas en la preparación de combustibles de motor, caracterizadas por el hecho de que las mismas contienen un agente anti-detonante según se ha reivin-  
15 dicado en cualquiera de los puntos 1º a 4º.

6º - Mejoras introducidas en la preparación de compuestos anti-detonantes.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los  
20 fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once de hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

28 MAR 1946  
P. A.

Alberto de Cazorla

Por el autor

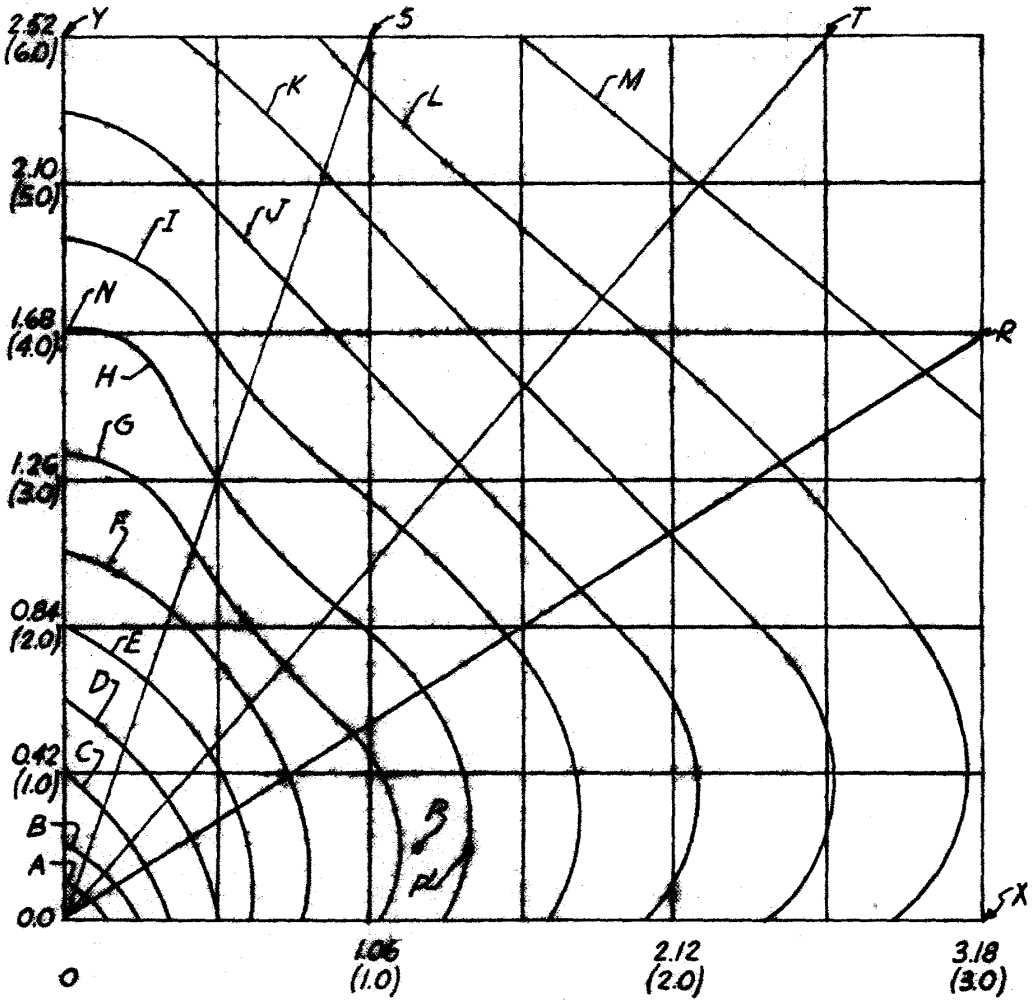
MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

Jh/



(Las cifras entre parentesis son c.c. de hierro pentacarbonilo)  
HIERRO PENTACARBONILO, GRAMOS DE HIERRO POR 3.78 LITROS.

0 - 0	gramos de plomo	0	gramos de hierro
R - 3.18	gramos de plomo	1.68	gramos de hierro
S - 1.06	gramos de plomo	2,52	gramos de hierro
T - 2.65	gramos de plomo	2.52	gramos de hierro



PLOMO TETRAALQUILO, GRAMOS DE PLOMO POR 3.78 LITROS  
(Las cifras entre parentesis son c.c. de plomo tetrastilo)