



252132

Memoria Descriptiva

para

patente de INVENCION, por veinte años,

a favor de

Laboratori Riuniti Studi e Ricerche S.P.A.,

-sociedad italiana-

residente en

San Donato Milanese -Italia-

-sin más señas-

por:

-Procedimiento para la fabricación de carburan -
tes para motores de explosión-

Prioridad: Sol. pte. Italiana No. 13858/58 del día 18 - 9 - 1958.

Inventores: Mauro Masstrelli
Dino Dinelli -nacionalidad italiana-
Giorgio Castelfranchi



252132

Es sabido que a los carburantes se agregan sustancias orgánicas conteniendo diversos grupos funcionales, con el objeto más o menos probado de reducir o eliminar los inconvenientes debidos a la formación de residuos o depósitos en el interior de las cámaras de los motores de explosión durante la combustión.

Estos depósitos están formados por sustancias de naturaleza principalmente carbonosa, metálica o gomosa, en proporciones variables según la composición del carburante y las condiciones de empleo. Es sabido que la presencia de depósitos provoca una serie de defectos inconvenientes de los que los principales son los siguientes:

1) - Fuerte disminución de la transmisión del calor, por lo que se alteran las condiciones de funcionamiento del motor.

2) - Formación de puntos calientes, que pueden dar lugar a fenómenos de preignición.

3) - Disminución del volumen de la cámara de explosión, con la consiguiente mayor exigencia del número octano.

4) - Cortocircuitación de las bujías con la consiguiente alteración del funcionamiento regular del motor.

Pero de la descripción de las patentes y de la literatura no aparecen siempre clara, en el estado actual de la técnica, las funciones específicas de los aditamentos



252132

compuestos, a los que normalmente se atribuyen propiedades tal vez vagas y no siempre controlables.

Son diversas las clases de los compuestos empleados con objeto de lograr la eliminación total o parcial de los inconvenientes arriba citados.

Los tipos principales de aditamentos existentes en el comercio son de acción física o de acción química.

Entre los aditamentos de acción física citaremos como ejemplo los compuestos derivados de los hidrocarburos aromáticos, en los que algunos átomos de hidrógeno están sustituidos por átomos de halógeno.

Los aditamentos de acción química se dividen en dos clases:

- catalizadores de la combustión,
- modificadores de los depósitos.

Entre los aditamentos catalizadores de la combustión figuran por ejemplo los acetil-acetonatos de cobalto y de cromo; entre los modificadores de los depósitos figuran el tricresilfosfato, etc.

Sin embargo, el problema de eliminar o impedir completamente los depósitos que se forman en la cámara de combustión, no ha encontrado todavía hasta el presente una solución satisfactoria. Nuestros estudios y nuestras experiencias han permitido actualmente resolver radicalmente este problema.



252132

En efecto, hemos descubierto una clase de compuestos orgánicos que, empleados como aditamentos en los carburantes, han proporcionado un resultado completamente satisfactorio en este asunto, no solamente en el banco de pruebas, sino también durante largas pruebas en carretera.

Los aditamentos según el invento son los ésteres derivados de ácidos orgánicos y alcoholes terciarios. Estos ésteres solubles en los hidrocarburos y estables en las condiciones y temperaturas normales a las que se agregan los carburantes y se almacenan, son capaces de descomponerse a las temperaturas reinantes en la cámara de combustión y dan lugar a productos capaces de eliminar o impedir más o menos totalmente la formación de los depósitos en cuestión. Las concentraciones del aditamento desincrustante empleado pueden llegar hasta el 5 % en volumen, pero son ya suficientes cantidades mínimas, habiéndose obtenido por ejemplo buenos resultados con cantidades comprendidas entre 0,005 y 0,1 % en volumen.

A continuación damos algunos ejemplos de ésteres de alcoholes terciarios conocidos en la literatura y utilizables para la práctica del invento:

Formiato de alcohol amílico terciario.

Formiato de linalol.

Formiato de alfa-terpineol.

Acetato de alcohol butílico terciario (o trimetilcarbinol).



252132

Acetato de alcohol amílico terciario (o dimetil-etilcarbinol).

Acetato de dimetil-isopropil-carbinol.

Acetato de dimetil-propil-carbinol.

Acetato de dietil-metil-carbinol.

Acetato de linalol, de dihidrolinalol o de tetrahidrolinalol.

Acetato de l-metil-ciclohexanol.

Acetato de alfa-terpineol (bien sea del racémico o de las formas dextro y levo).

Diacetato de pinacena (ó 2,3-dimetil-butano-2,3-diol).

Propionato del alcohol butílico terciario.

Propionato del alcohol amílico terciario.

Propionato de linalol.

Propionato de alfa-terpineol.

Butirato de alcohol amílico terciario.

Butirato de alfa-terpineol.

Isobutirato de alcohol butílico terciario.

Isobutirato de alcohol amílico terciario.

Isobutirato de linalol.

Isobutirato de alfa-terpineol.

n-valerianato de l-alfa-terpineol.

Isovalerianato de alcohol butílico terciario.

Isovalerianato de alcohol amílico terciario.

Isovalerianato de linalol.



252132

5 Trimetil-acetato de alcohol butílico terciario.

Malonato de alcohol butílico terciario.

Cloracetato de alcohol butílico terciario.

Benzoato de alcohol butílico terciario.

Benzoato de alcohol amílico terciario.

Benzoato de dimetil-alfa-naftil-carbinol.

Benzoato de linalol.

Benzoato de dihidro-alfa-terpineol.

10 p-nitro-benzoato de alcohol butílico terciario.

p-amino-benzoato de alcohol butílico terciario.

15 m-nitrobenzoato de alcohol butílico terciario.

2.4.6-trimetil-benzoato de alcohol butílico terciario.

Tereftalato de alcohol butílico terciario.

Cinamato de alcohol butílico terciario.

20 Cinamato de linalol.

Además de los indicados ésteres conocidos, se han preparado otros por vez primera, por ejemplo los siguientes de los que señalamos el punto de ebullición y el índice de refracción.

25 Oleato de alcohol butílico terciario: p.eb. 0,04 = 146°;
n_D²¹ = 1,4484



252132

Benzoato de dietil-metil-carbinol; p.eb._{1,5} = 89°;

²¹
n_D = 1,4950

Benzoato de dimetil-isopropil-carbinol; p.eb._{0,5} = 78°;

²⁰
n_D = 1,4960

5 Benzoato de metil-etil-isopropil-carbinol; p.eb._{0,05} = 90°;

²⁰
n_D = 1,4986

Benzoato de nitro-trimetil-carbinol; p.eb._{0,015} = 98-100°;

²⁰
n_D = 1,5220

10 Benzoato de dimetil-benzil-carbinol; p.eb._{0,03} = 115°;

²⁰
n_D = 1,5498

m-toluato de alcohol butílico terciario; p.eb._{0,2} = 71°;

²¹
n_D = 1,4900

15 m-amino-benzoato de alcohol butílico terciario p.f. = 80°;

Piromuciato (furoato) de alcohol butílico terciario; p.eb.₉₀₋₁₃₁

²⁰
n_D = 1,4669

3-fenil-3-benzoiloxi-butirato de etilo; p.eb._{0,05} = 143°-145°;

²⁰
n_D = 1,5550

,20

3-metil-3-benzoiloxi-butirato de etilo; p.eb._{0,05} = 105°;

²⁰
n_D = 1,4911

Su preparación, siguiendo el método general de Norris y Ridgby, I.Am.Chem.Soc. 54, 2088 (1932) no ofrece dificultad para el químico.

25



252132

El invento se ilustra por los siguientes ejemplos de ejecución no limitativos. En los ejemplos los números octano se han determinado con un motor monocilíndrico de compresión variable, llamado C.F.R. de la Cooperative Fuel Research Committee Americano en las condiciones de ensayo "Research Method".

Ejemplo 1

A un supercarburante de la composición en volumen; hidrocarburos saturados 50 %, aromáticos 28 %, olefinicos 22 %, y conteniendo 0,6 cc de plomo-tetraetilo por litro, con número octano 99, se agregarón 0,05 % en volumen de benzoato de trimetilcarbínol.

Con este carburante se realizaron tres pruebas:

a) - Se realizó en seguida una prueba en automóvil Fiat 1400 A que había recorrido 21.550 km. El motor, desmontado antes de iniciar la prueba, presentaba lo mismo los pistones que las culatas recubiertos de cantidades notables de incrustaciones, con un espesor variable de 0,5 a 2 mm, acumuladas especialmente en la zona central del fondo de las válvulas. También los electrodos de las bujías presentaban formaciones de depósitos que comenzaban a provocar un funcionamiento irregular del motor. Después de 20.000 km de prueba se comprobó una eliminación casi total de las incrustaciones de las cámaras de combustión y una limpieza perfecta de las bujías.



252132

b) - Se realizó luego una prueba de una duración de 25 h con motor C.F.R. en las condiciones de prueba "Motor Method" que presentaba incrustaciones formadas en 250 h de funcionamiento. Las incrustaciones estaban acumuladas en la zona central de la cara superior del pistón y, en la culata, sobre el fondo de las válvulas y en las zonas vecinas; el espesor era de alrededor 1,5 mm. Después de la prueba, además del efecto desincrustante sobre las diversas partes de la cámara de combustión, comprobamos la eliminación de las gomas inicialmente presentes en el vástago y en el hongo de la válvula de aspiración.

c) - Con un automóvil Alfa Romeo 1900 provisto de motor nuevo, se recorrieron 40.000 km. Esta prueba demostró que el aditamento antes citado impide la formación de las incrustaciones, incrustaciones que ya habíamos descubierto en una prueba análoga, en la que se empleó el mismo carburante sin aditamento.

Ejemplo 2

Con un motor para motocicleta Guzzi 65 cc, de dos tiempos que había recorrido 40.000 km, se realizó una prueba al freno de 100 h de duración, reproduciendo las condiciones de funcionamiento, en cuanto es posible, existentes en el ejercicio normal de este tipo de motor.

Como carburante se empleó una mezcla consti-



252132

5 tuida por gasolina normal de la composición en volumen: hidrocarburos saturados 91 %, aromáticos 7 %, y olefínicos 2 %, y conteniendo 0,5 cc por litro de plomo-tetraetilo (número octano 85) y con 5 % de aceite lubricante S.A.E.30, adicionado con 0,01 % en volumen de benzoato de trimetilcarbinol.

Se comprobó al principio que el pistón y la culata estaban recubiertos de incrustaciones compactas y duras con un espesor medio de unos 2,5 mm. Después de la prueba se comprobó que los depósitos de la cámara de explosión se habían eliminado completamente y que los electrodos de la bujía estaban todavía brillantes.

Ejemplo 3

15 Se incrustó un motor C.F.R. -M.M alimentándolo durante 40 horas con el supercarburante del ejemplo 1, al cual se le añadió, además del plomo-tetraetilo, 0,53 g por litro de (metilciclopentadienil) -manganeso-tricarbonilo para elevar el número octano de 99 a 102.

20 Después de este período, la cámara de explosión se presentaba completamente recubierta de incrustaciones de color rojizo, de aspecto yesoso y con un espesor alrededor de 2 mm. Debe advertirse también que fué necesario pulimentar los electrodos de la bujía cada 4 horas, pues de lo contrario el motor se paraba.

25 En la prueba desincrustadora que duró 20 horas, se empleó el mismo carburante, al que, además del plomo-



252132

tetra-tilo y el aditamento a base de manganeso, se agregó 0,075 % en volumen de benzoato de trimetilcarbinol.

Después de la prueba las incrustaciones, aún que quedaren del mismo color, disminuyeron notablemente y no se hizo necesario el pulimento de la bujía.

Ejemplo 4

El benzoato de dimetil-til-carbonol es un segundo ejemplo de aditamento desincrustante que se agregó a un supercarburante de la composición volumétrica; hidrocarburos saturados 43 %, aromáticos 33 %, olefinicos 24 %, y el cual contenía 0,6 cc de plomo de tetra-tilo por litro (número octano 98,5) en la proporción de 0,015 % en volumen.

La prueba que duró 30.000 km, se realizó en automóvil Fiat 1100/103 que había ya recorrido 55.000 km.

Las culatas de los cuatro cilindros examinadas antes de la prueba, presentaban evidentes formaciones de incrustaciones durísimas de compuestos de plomo en el fondo de las válvulas de escape y varios estratos superpuestos de depósitos carbonosos en las válvulas de aspiración. También en otras zonas de las culatas y especialmente en la cavidad al lado de las válvulas se notaban acumulaciones de depósitos que en algunos puntos llegaban hasta 3,5 mm de espesor. Los pistones se presentaban a su vez recubiertos en la zona central por un depósito liso y uniforme, circundado de una corona circular de incrustaciones escamosas.



252132

Al final de la prueba se comprobó que las incrustaciones habían disminuido notablemente y que los electrodos de las bujías no presentaban ya los depósitos iniciales.

Ejemplo 5

5 Se empleó como aditivo desincrustante el oleato de trimetilcarbinol agregado al supercarburante del ejemplo 1 en la proporción de 0,02 % en volumen. La prueba se realizó en 25.000 km en un automóvil Fiat 1100/103 que había ya recorrido 45.000 km.

10 Las condiciones de la incrustación observadas en las cámaras de combustión antes de iniciarse la prueba, eran similares a las descritas para el motor del ejemplo 4.

15 La acción desincrustante de este aditivo se comprobó buena por la eliminación tanto de los depósitos en las cámaras de explosión, como de los descubiertos al principio en las bujías.

Ejemplo 6

20 En esta prueba se empleó una gasolina normal de la composición volumétrica: hidrocarburos saturados 92 %, aromáticos 8 % y que contenía 0,5 cc por litro de plomo tetraetilo (número octano 84) adicionada de 0,015 % en volumen de metatolueno de trimetilcarbinol.

25 Como condiciones especiales de incrustación se señalaron los descubiertos en un motor de automóvil Fiat 800 que había recorrido 31.500 km.



252132

En las cámaras de explosión del motor antes citado se notaban incrustaciones de espesor variable, desde 0,5 a 2 mm. Después de 15.000 km de prueba, los depósitos resultaron casi completamente eliminados.

Ejemplo 7

5 La mezcla empleada en el ejemplo 2, a la que se agregó 0,05 % en volumen de acetato de dimetil-etil-carbinol, se empleó en un motor para motocicleta Guzzi 65 cc de dos tiempos, que había recorrido 40.000 km. Se realizó una prueba al freno de 100 horas de duración, reproduciendo las
10 condiciones de funcionamiento, en cuanto es posible, existentes en el funcionamiento normal de este tipo de motor. Las condiciones iniciales de incrustación eran las del ejemplo 2.

Después de la prueba se descubrió que los depósitos de la cámara de explosión se habían eliminado completamente y que los electrodos de la bujía estaban todavía pulimentados.
15

Ejemplo 8

Un supercarburante de la composición en volumen: hidrocarburos saturados 49 %, aromáticos 40 %, olefinicos 11 %, no etilado, (número octano 97,6) recibió un aditivo de 0,05 % en volumen de acetato de 1-metil-ciclohexanol.
20

La prueba de 25 horas de duración se realizó en un motor C.F.R.-MM que presentaba incrustaciones formadas en 250 horas de funcionamiento. Estas estaban acumuladas en la zona central de la cara superior del pistón y, en la cu-
25



252132

lata, sobre el fondo de las válvulas y en las zonas vecinas; el espesor era alrededor de 1,5 mm. Después de la prueba se comprobó el efecto desincrustante sobre las diversas partes de la cámara de explosión.

5

Ejemplo 9

A una gasolina normal de la composición en volumen: hidrocarburos saturados 74 %, aromáticos 26 %, conteniendo 0,45 cc de plomo-tetraetilo por litro (número octano 92) se agregó el 0,05 % en volumen de isovalerianato de alcohol butílico terciario.

10

La prueba, realizada como en el ejemplo precedente en un motor análogo, puso de manifiesto la acción desincrustante de este aditivo sobre las diversas partes de la cámara de explosión.

15

Ejemplo 10

A una gasolina normal de la composición en volumen: hidrocarburos saturados 68 %, aromáticos 17 %, olefinicos 15 %, conteniendo 0,5 cc de plomo-tetraetilo por litro (número octano 89,5) se agregó el 0,02 % en volumen de oleato de alcohol butílico terciario.

20

La prueba se realizó en 25.000 km en automóvil Fiat 1100/103 que había recorrido ya 45.000 km. Las condiciones de las incrustaciones en la cámara de combustión, observadas antes de la prueba, eran similares a las descritas para el motor del ejemplo 4. Se comprobó la buena acción desincrus-

25



1959

252132

tante de este aditamento por la eliminación de los depósitos tanto en las cámaras de explosión como de los encontrados al principio en las bujías.

Ejemplo 11

5

A un supercarburante de la composición en volumen: hidrocarburos saturados 40 %, aromáticos 60 %, y conteniendo 0,6 cc de plomo tetraetilo por litro (número octano 104,2) se agregó el 0,05 % en volumen de benzoato de metil-etil-isopropilcarbinol. La prueba que duró 20.000 km, se realizó en un automóvil Fiat 1400 A, siendo las condiciones de las incrustaciones similares a las ya descritas para el motor del ejemplo 1 prueba a).

10

15

También con el empleo de este aditamento se comprobó una eliminación casi total de las incrustaciones de las cámaras de combustión y los electrodos de las bujías no presentaban ya los depósitos iniciales.

Ejemplo 12

20

Con el benzoato de dimetil-benzil-carbinol se agregó, en las proporciones de 0,04% en volumen, un supercarburante de la composición en volumen; hidrocarburos saturados 47 %, aromáticos 50 %, olefinicos 3 %, y conteniendo 0,6 cc de plomo tetraetilo por litro (número octano 101,4).

25

La prueba que duró 25 horas, se realizó en un motor CFR-MM que presentaba incrustaciones formadas en 250 horas de funcionamiento, similares a las ya descritas en el



252132

ejemplo 1, prueba b).

Después de la prueba se comprobó el efecto desincrustante sobre las varias partes de la cámara de explosión.

5

Ejemplo 13

Al carburante empleado en el ejemplo 6 se agregó el 0,06 % en volumen de cinamato de alcohol butílico terciario.

10

La prueba que duró 25 horas, se realizó en un motor CFR-MM que presentaba incrustaciones formadas en 250 horas de funcionamiento, análogas a las del ejemplo 12.

También este aditamento demostró una acción desincrustante sobre las diversas partes de la cámara de explosión.

15

Ejemplo 14

Al supercarburante empleado en el ejemplo 1 se le agregó el 0,08 % en volumen de piromuciato de alcohol butílico terciario. La prueba se realizó durante 25.000 km en un coche Fiat 1100/103, cuyo motor antes de la prueba presentaba condiciones de incrustación similares a las descritas en el ejemplo 4.

20

Al final de la prueba se comprobó que las incrustaciones habían disminuido notablemente y lo mismo los depósitos inicialmente descubiertos en las bujías.

25

Ejemplo 15



252132

5 A una gasolina tipo avión, de la composición en volumen: hidrocarburos saturados 63 %, aromáticos 37 % y con un contenido de alquilato del 30 %, conteniendo 1,2 cc de plomo-tetraetilo por litro (número octano 105,5) se agregó el 0,05 % en volumen de benzoato de trimetil-carbinol.

10 La prueba se realizó durante 40.000 km en un automóvil Alfa Romeo 1900, cuyo motor presentaba los pistones y las culatas recubiertas de cantidades notables de incrustaciones. Después de la prueba se comprobó, también con el empleo de este tipo de carburante, una eliminación casi total de las incrustaciones de las cámaras de combustión y el buen pulimento de las bujías.

- - - - -



252132

N o t a.

Este registro consta de las siguientes reivindicaciones:

5 1a.- Procedimiento para la fabricación de carburantes para motores de explosión, caracterizado porque se incorporan a los mismos aditamentos con la función de reducir o eliminar los depósitos que se forman en la cámara de combustión de los motores de explosión durante el funcionamiento, cuyos aditamentos están constituidos por ésteres de ácidos orgánicos y de alcoholes terciarios.

10 2a.- Procedimiento para la fabricación de carburantes para motores de explosión, según la reivindicación anterior, caracterizado porque los citados aditamentos constituidos por ésteres de ácidos orgánicos y de alcoholes terciarios, se añaden a los carburantes en mezcla variable desde 0,005 % a menos de 0,1 % en volumen.

15 3a.- Procedimiento para la fabricación de carburantes según lo reivindicado en los puntos 1 ó 2, caracterizado porque los aditamentos están constituidos por ésteres de ácidos alifáticos y alcoholes terciarios.

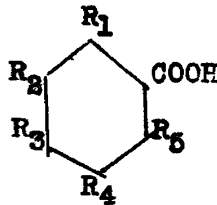
20 4a.- Procedimiento para la fabricación de carburantes según lo reivindicado en los puntos 1 ó 2, caracterizado porque los aditamentos están constituidos por ésteres de ácidos aromáticos y alcoholes terciarios.



252132

5

5.- Procedimiento para la fabricación de carburantes según lo reivindicado en los puntos 1 ó 2, caracterizado porque los aditamentos están constituidos por ésteres derivados de ácidos aromáticos de la fórmula general



en que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 pueden ser hidrógeno o un grupo alquílico.

10

6.- Procedimiento para la fabricación de carburantes para motores de explosión según lo reivindicado en uno o más de los puntos precedentes, caracterizado porque se incorporan a los mismos compuestos antidetonantes.

15

7.- Procedimiento para la fabricación de carburantes para motores de explosión.

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

La cual consta de 19 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 Septiembre 1959.