

332809

P.- 33.373

P 5779 Sp

**Memoria descriptiva**

114

para solicitar PATENTE DE INVENCION, en España por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.

entidad / de nacionalidad holandesa

con domicilio en 30, Carel van Bylandtlaan, La Haya, Holanda

por: "UN METODO DE PREPARAR UN COMBUSTIBLE ADECUADO PARA SU  
USO EN UN MOTOR DE ENCENDIDO POR COMPRESION"



La presente invención se refiere a un combustible perfeccionado para, y a un método de funcionamiento de motores de encendido por compresión, con lo que se reduce el humo de escape.

El moderno motor para automóviles de encendido por compresión (o diesel), pequeño, de gran velocidad, de gran potencia, que en la última década se ha hecho cada vez más competitivo con el motor de gasolina, tiende a emitir más humo de escape que su predecesor, más grande, más lento, y de potencia relativamente pequeña, particularmente bajo condiciones de uso con gran carga. A pesar de la atención dedicada a este problema por los fabricantes de motores, el gran número de motores diesel que se encuentran actualmente en la carretera ha creado un problema de humo de escape de diesel que preocupa al usuario del motor y al público en general.

Según un aspecto de la presente invención, un combustible adecuado para su uso en un motor de encendido por compresión comprende una proporción principal de un aceite hidrocarbonado, tal como se define más adelante, y pequeñas proporciones de un dispersante soluble en aceite, que no contiene cenizas, y de un nitrato de alcohol; opcionalmente, el combustible puede contener también una pequeña proporción de un compuesto, soluble en aceite o dispersable en aceite, de un metal del grupo IIA, según se define más adelante.

Se ha hallado que el combustible anterior, cuando se usa en motores diesel de gran velocidad, alivia la emisión de

27 OCT



humo de escape de diesel.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un concentrado que comprende un dispersante soluble en aceite, que no contiene cenizas, un nitrato de alcohol y, opcionalmente, un compuesto, soluble en aceite o dispersable en aceite, de un metal del grupo IIA, y un vehículo líquido.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para hacer funcionar un motor diesel, el cual comprende introducir en la cámara de combustión del motor un combustible que comprende una proporción principal de un aceite hidrocarbonado, tal como se define más adelante, y pequeñas proporciones de un dispersante soluble en aceite, que no contiene cenizas, un nitrato de alcohol y, opcionalmente, un compuesto, soluble en aceite o dispersable en aceite, de un metal del grupo IIA, ya sea usando un combustible según la presente invención, o introduciendo en la cámara de combustión, o en el combustible justamente antes de que llegue a la cámara de combustión, cantidades apropiadas de dichos dispersante, nitrato de alcohol y, si se desea, compuesto metálico del grupo IIA. Por ejemplo, estas sustancias se pueden introducir en el sistema de inyección del motor, o se pueden suministrar a la cámara de combustión por un carburador.

En esta Memoria descriptiva, el término "aceite hidrocarbonado" significa un aceite hidrocarbonado que tiene un punto de ebullición de al menos 140°C a presión atmosférica. Tal aceite será generalmente, pero no necesariamente, una mezcla de



hidrocarburos que se puede obtener del petróleo. La invención es particularmente ventajosa en los aceites hidrocarbonados que hierven en el intervalo de 150 a 390°C, especialmente de 160 a 375°C, y más especialmente todavía de 175 a 370°C, ya que estos  
5 son los intervalos apropiados para los modernos motores diesel para automóviles, de gran velocidad, y de gran potencia.

El dispersante soluble en aceite, que no contiene cenizas, puede ser un copolímero que tenga grupos oleófilos y grupos polares, o un compuesto consistente en una larga cadena hidrocarbonada, con 30 a 200 átomos de carbono, que tenga unidos a  
10 la misma uno o más grupos polares, el cual compuesto no se puede considerar como copolímero de dos monómeros diferentes.

Son ejemplos de dispersantes copolímeros los copolímeros de un monómero polar que tiene un doble enlace olefinicamente insaturado, y oxígeno y/o nitrógeno en la agrupación polar, y un  
15 monómero oleófilo que puede ser un hidrocarburo alfa-olefinicamente insaturado que tenga de 8 a 30 átomos de carbono, un éster carboxílico insaturado, por ejemplo un éster de ácido acrílico o metacrílico, y un alcohol alifático saturado que tenga de 1 a 50,  
20 preferiblemente de 6 a 30 átomos de carbono, o un producto de reacción de los mismos. Son ejemplos de monómeros polares adecuados de los que se pueden derivar los dispersantes copolímeros la N-vinilpirrolidona, las vinilpiridinas y los ésteres insaturados que tienen grupos libres hidroxilo y/o amina como grupos polares.

25 Los copolímeros que tienen polaridad hidroxílica li-



bre se pueden derivar también de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, por ejemplo acetato de vinilo, por hidrólisis, después de copolimerización con monómeros adecuados solubilizadores en aceite, por ejemplo alfa-olefinas. Son ejemplos de copolímeros basados en tales monómeros polares y un monómero oleófilo perteneciente a la clase de hidrocarburos alfa-olefínicamente insaturados, los copolímeros derivados del acetato de vinilo y ceteno-1.

Son ejemplos de copolímeros basados en tales monómeros polares y ésteres insaturados de un ácido carboxílico insaturado y un alcohol saturado que tiene de 1 a 50, preferiblemente de 6 a 30 átomos de carbono, los copolímeros de vinilpirrolidona, metacrilato de laurilo y metacrilato de estearilo, copolímeros de 2-vinil-5-metilpiridina y metacrilato de metilo, metacrilato de laurilo y metacrilato de estearilo, y copolímeros de metacrilato de 2-hidroxietilo con metacrilato de laurilo y metacrilato de estearilo.

La clase preferida de dispersantes solubles en aceite, que no contienen cenizas, es la clase formada por compuestos consistentes en una larga cadena hidrocarbonada con de 30 a 200 átomos de carbono, que tiene unida a la misma uno o más grupos polares. Estos grupos polares pueden ser un grupo que tenga al menos un átomo de nitrógeno básico, tal como un radical dimetilaminopropilo o un radical polialcoholénpoli-amino, o un radical que contiene al menos dos grupos hidroxilo, o que contiene grupos hidroxilo

14-X-66+

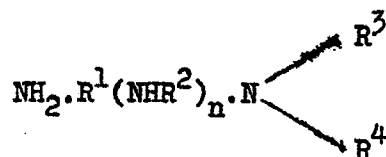


2709

así como grupos nitrógeno, por ejemplo sorbita o tris-(hidroxime  
til)-aminometano, y están generalmente unidos a la cadena hidro-  
carbonada de 30 a 200 átomos de carbono a través de una agrupa-  
ción intermedia tal como un grupo ácido succínico o grupo succi-  
5 nimida. Los dispersantes preferidos que pertenecen a esta clase  
son los productos de reacción de una poliamina, tal como aquí se  
define, con un ácido succínico (o un derivado funcional de él),  
que tienen como sustituyente en un átomo de carbono en alfa un  
grupo hidrocarbonado sustancialmente alifático que contiene de  
10 30 a 200 átomos de carbono.

En esta Memoria, el término "funcional", cuando se  
usa como parte de la expresión "derivado funcional", tiene el  
significado que se le da en el Handbook for Chemical Society  
Authors, publicación especial nº 14, 2ª edición, 1961, en la pág.  
15 107 y siguientes.

La poliamina reaccionante tiene la fórmula general:



20

donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son radicales alcohileno o alcohileno alcohil-sus-  
tituido que contienen hasta 7 átomos de carbono;  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  son  
átomos de hidrógeno, grupos alcohilo que contienen hasta 7 áto-  
mos de carbono, o grupos alcohilo amino-sustituídos, incluyéndose  
25 en los sustituyentes amino las alcohiléndiaminas o polialcohilén-

14-X-66

270



poliaminas en las que el grupo alcoholeno contiene hasta 7 átomos de carbono, y  $n$  es de 0 a 5. Así, en las poliaminas reaccionantes abarcadas en la presente invención se incluyen las diaminas simples, por ejemplo etiléndiamina, propiléndiamina, butiléndiamina 5 y pentiléndiamina; polialcoholénpoliaminas, por ejemplo dietiléntriammina, trietiléntetramina, tetraetilénpentamina, pentaetilénhexamina, di-(metiletilén)-triámmina, dibutiléntriámmina, tributiléntetramina y dipentilénhexamina; dialcoholaminoalcoholaminas, por ejemplo dimetilaminometilamina, dimetilaminoetilamina, dimetilami  
10 nopropilamina, dimetilaminobutilamina; aminas primarias-terciarias, por ejemplo tris-(2-aminoetil)-amina, y aminas primarias-se  
cundarias-terciarias, por ejemplo tris-(2-imino-4-aminotubil)-ami  
na, es decir,  $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_3 \text{N}$ .

La poliamina reaccionante puede ser una mezcla de po-  
15 liaminas, siendo cada componente una poliamina que tenga la anterior fórmula general. Deseablemente, las poliaminas contienen áto  
mos de nitrógeno primario, secundario y terciario básico. Se pueden usar mezclas de poliaminas que comprenden polietilénpoliaminas, especialmente tetraetilénpentamina. Las polietilénpoliaminas  
20 se exponen con algún detalle bajo el epígrafe "Etilénaminas", en Kirk y Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" (Enciclopedia de tecnología química), Interscience Publishers, New York (1950), vol. 5, págs. 898-905. Tales compuestos se preparan muy  
convenientemente por reacción de dicloruro de etileno con amonía-  
25 co. Este procedimiento tiene como resultado la producción de mez-

14-X-66



clas complejas de etilénaminas (polietilénpoliaminas), incluyendo productos cíclicos de condensación tales como piperazinas, y estas mezclas se pueden usar en la preparación del producto de reacción poliamínico útil para los fines de la presente invención. Sin embargo, si se desea, se pueden usar polietilénpoliaminas puras. Una polietilénpoliamina conveniente, que es económica de preparar y eficaz en su uso, es una mezcla de etilénaminas preparada por reacción de dicloruro de etileno y amoníaco, tiene una composición que corresponde a la de la tetraetilénpentamina, y de la que se dispone en el comercio con el nombre registrado de "Polyamine H".

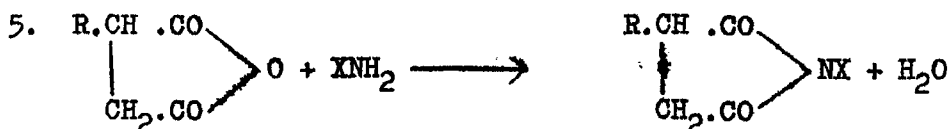
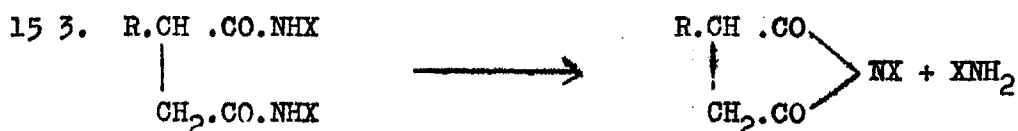
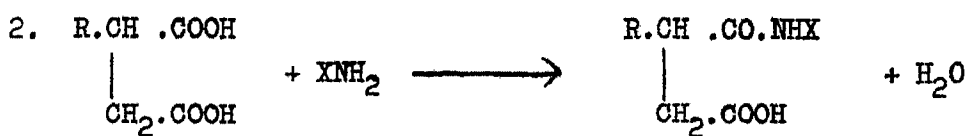
El ácido succínico reaccionante (o derivado funcional del mismo) tiene preferiblemente, como grupo hidrocarbonado sustancialmente alifático que contiene de 30 a 200 átomos de carbono, un polímero de una olefina  $C_2$  a  $C_5$ . Son ejemplos de tales olefinas el etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, y mezclas de ellos. La polimerización de las unidades olefínicas se puede efectuar por cualquiera de los métodos conocidos en la técnica. El polímero obtenido puede tener un peso molecular comprendido entre 400 y 3000, y se prefieren los polímeros que tienen pesos moleculares comprendidos entre 900 y 1200, derivados del isobuteno.

Se usa preferiblemente un derivado funcional del reaccionante de ácido succínico, siendo el anhídrido el derivado preferido. Este se prepara fácilmente, como producto de la reacción



ción no catalitzada de una poliolefina y anhídrido maleico, estando bien expuesta en la literatura la formación de un anhídrido poliisobutenosuccínico de esta forma.

La reacción entre la poliamina reaccionante y el ácido succínico sustituido (o derivado funcional del mismo) es compleja, y no se conoce con certeza la constitución del producto de reacción. Parecen existir al menos las siguientes posibilidades:



25 donde R es el sustituyente hidrocarbonado en un átomo de carbono

en alfa del ácido succínico o anhídrido succínico, y  $X.NH_2$  representa una poliamina tal como se ha definido en lo que antecede.

Por las anteriores posibilidades de reacción, se vé que es posible la formación de amida, diamida e imida. Además, da  
5 do que la poliamina puede contener más de un átomo de nitrógeno primario, es posible la formación de tantas imidas como átomos de nitrógeno primario hay presentes en la poliamina usada, especialmente cuando se usa un exceso de ácido succínico hidrocarburo-sus-  
tituído (o derivado funcional del mismo), es decir, una cantidad  
10 de tal ácido o derivado mayor que 1 mol por átomo de nitrógeno pri-  
mario de la poliamina. Los datos obtenidos por análisis infrarrojo y de grupos nitrógeno de los productos de reacción de poliaminas y ácidos succínicos hidrocarburo-sustituídos (o derivados fun-  
cionales de ellos), tal como se han definido antes, son compati-  
15 bles con la presencia de amidas, diamidas, imidas y diimidas en la mezcla de reacción.

También se vé por las anteriores posibilidades de reacción que se forma agua como uno de los productos de reacción. En la preparación de productos de reacción poliamínicos adecua-  
20 dos para los fines de la presente invención, este agua se separa, por ejemplo por destilación azeotrópica. Las temperaturas adecua-  
das para la reacción están comprendidas entre 50 y 260°C, y preferiblemente se usan temperaturas comprendidas entre 100 y 260°C, donde parece que se favorece la formación de succinimidas.

25 La relación entre ácido succínico sustituído reaccio

14-X-66

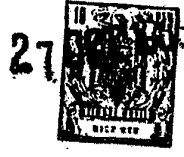


nante (o derivado funcional del mismo) y poliamina reaccionante puede variar desde tan poco como 0,5 moles de ácido por mol de poliamina, hasta 1, o incluso más, moles de ácido por átomo de nitrógeno primario de la poliamina. Cuando se usan mezclas de poliamina disponibles en el comercio, se obtienen buenos resultados con relaciones ácido/poliamina comprendidas entre 1:1 y 2,5:1 moles de ácido a poliamina.

Los productos de reacción de poliamina de la clase antes mencionada, que son útiles para los fines de la presente invención, están disponibles como productos comerciales. Son ejemplos los materiales vendidos bajo los nombres registrados "Lubrizol 894" y "Oronite 1200", y consisten en aproximadamente 70% en peso de producto de reacción de poliamina en un aceite hidrocarbonado como vehículo. Aunque la composición de estos materiales no es conocida con certeza, los análisis infrarrojos y de grupos nitrógeno, y otros datos analíticos, son compatibles con la opinión de que contienen imidas y diimidas cíclicas derivadas de anhídridos poliisobutenilsuccínicos y poliaminas según se han definido antes, siendo las poliaminas una mezcla que comprende tetraetilénpentamina y poliaminas que contienen átomos de nitrógeno primario, secundario y terciario.

El dispersante soluble en aceite, que no contiene cenizas, se puede usar en cantidades comprendidas entre 20 y 5000 ppm en peso, preferiblemente de 20 a 1000 ppm, y aún más preferiblemente de 50 a 250 ppm, basado en el aceite hidrocarbonado.

14-X-66



Los nitratos de alcoholo preferidos son los nitratos de alcoholo que tienen grupos alcoholo con hasta 10 átomos de carbono. Son especialmente preferidas dos clases de nitratos de alcoholo, es decir, los ésteres de alcoholes cicloalifáticos y los ésteres de alcoholes alifáticos acíclicos aleoxi-sustituídos. De la primera clase mencionada de nitratos de alcoholo, el nitrato de ciclohexilo es un ejemplo preferido. De la otra clase de nitratos de alcoholo, el 2-nitrato de 1-metoxipropilo es un compuesto muy adecuado.

10 Se pueden usar cantidades de nitrato de alcoholo comprendidas entre 0,005 y 0,25% en peso, basado en el aceite hidrocarbonado, pero se prefieren las cantidades comprendidas entre 0,005 y 0,15% en peso; sin embargo, son las más preferidas las cantidades comprendidas entre 0,005 y 0,075% en peso, es decir, las 15 cantidades que no son eficaces para perfeccionar la calidad de encendido del combustible.

Los compuestos solubles en aceite o dispersables en aceite, de un metal del grupo IIA, adecuados como componentes opcionales de un combustible o concentrado según la presente invención, pueden ser sales metálicas de compuestos orgánicos que tienen uno o más grupos ácidos, y óxidos o carbonatos de metales del grupo IIA, que están en forma dispersada por presencia en ellos de tal sal metálica de un compuesto orgánico que tiene uno o más grupos ácidos.

25 Los compuestos preferidos de metales del grupo IIA

14-X-66



son las sales metálicas de ácidos sulfónicos, ácidos nafténicos, ácidos alcohilsalicílicos o ácidos alfa-alcoholalcanomonocarboxílicos. Los ácidos sulfónicos pueden ser del tipo éster de ácidos sulfónicos alifáticos, tal como dialcohilsulfosuccinato, en el 5 que el metal está unido al grupo ácido sulfónico, por ejemplo la sal cálcica del dodecilsulfosuccinato, o del tipo alcohol-arílico, por ejemplo ácidos sulfónicos aromáticos y ácidos sulfónicos de petróleo alcohol-sustituídos, es decir, fracciones aromáticas de aceite mineral en las que los anillos aromáticos llevan grupos 10 ácido sulfónico. Estos ácidos sulfónicos de petróleo se pueden obtener por tratamiento de una fracción de aceite lubricante con ácido sulfónico o trióxido de azufre.

Las sales preferidas de ácido sulfónico son las sales que tienen dispersados en ellas óxidos y/o carbonatos de metales 15 del grupo IIA.

En la técnica anterior, estas mezclas se denominan a veces sales básicas de ácidos sulfónicos, ya que parece que contienen más de un equivalente de metal por grupo ácido sulfónico. Se pueden preparar por cualquier método conocido en la técnica.

20 Las sales preferidas de ácidos alcohilsalicílicos son las sales de metales del grupo IIA de ácidos alcohilsalicílicos que tienen de 1 a 2 grupos alcohol con de 10 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono. También, de estas sales, se prefieren aquellas que tienen dispersados en ellas 25 óxidos y/o carbonatos de metales del grupo IIA. En la técnica an-

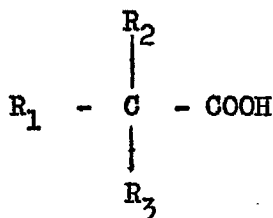
14-X-66



terior, estas mezclas se denominan también a veces sales básicas, ya que parece que contienen más de un equivalente de metal por grupo ácido carboxílico.

Las sales preferidas de ácidos nafténicos son aquellas que tienen dispersados en ellas óxidos y/o carbonatos de metales del grupo IIA. El término ácido nafténico se refiere a mezclas de ácidos carboxílicos que comprenden en particular ácidos carboxílicos que tienen anillos de ciclopentano y ciclohexano, existentes en y que se obtienen del petróleo. Tales ácidos se pueden obtener de forma conocida, sometiendo a extracción fracciones de petróleo tales como, por ejemplo, nafta, queroseno, gas oil y aceite lubricante, con sosa cáustica, y liberando los ácidos de los naftenatos sódicos así formados, por tratamiento con ácido sulfónico, siendo después separados y secados los ácidos nafténicos.

Las sales preferidas de ácidos alfa-alcoholalcanomono carboxílicos tienen la fórmula estructural:



20

donde  $R_1$  es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono,  $R_2$  es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y  $R_3$  es hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

14-X-66



Los radicales hidrocarbonados pueden llevar sustituyentes, por ejemplo grupos éter o hidroxilo, o átomos de halógeno. Preferiblemente, los radicales hidrocarbonados son grupos alcohilo que pueden llevar grupos arilo como sustituyentes. Más preferiblemente, dos de los tres radicales hidrocarbonados son grupos metilo.

Los metales preferidos del grupo IIA son el calcio y bario.

Los compuestos de metal del grupo IIA antes definidos se pueden usar en concentraciones equivalentes a un contenido de metal en el combustible comprendido entre 0,001 y 2,0% en peso de metal, pero preferiblemente se usan en concentraciones equivalentes a un contenido de metal en el combustible comprendido entre 0,01 y 0,5% en peso, y aún más preferiblemente de 0,01 a 0,25% en peso, para evitar posibles efectos secundarios indeseables producidos por depósitos en la cámara de combustión, en algunos tipos de motores.

Los combustibles para motores de encendido por compresión, según la presente invención, pueden contener también aditivos adecuados para reforzar otras cualidades del combustible. Así, se pueden incluir productos para disminuir el punto de vertido o congelación, por ejemplo el producto de condensación de una cera clorada, fenol y cloruro de ftalilo; inhibidores de oxidación, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; inhibidores de corrosión, por ejemplo un producto de condensación de una olefina y an-



hidrido maleico; desactivadores de metales, por ejemplo disalicila  
letiléndiimina; lubricantes de cilindros superiores, por ejemplo  
aceites lubricantes de viscosidad adecuada; y desodorantes del es  
cape.

5                    Como se ha mencionado antes, la presente invención  
proporciona también un concentrado que comprende un dispersante so  
luble en aceite, que no contiene ceniza, un nitrato de alcoholo,  
y, opcionalmente, un compuesto soluble en aceite o dispersable  
en aceite de un metal del grupo IIA, y un vehículo líquido. El ve  
10 hículo líquido puede ser cualquier líquido combustible soluble en,  
o miscible con, el aceite hidrocarbonado que constituye la propor  
ción principal del combustible proporcionado por la presente in-  
vención, por ejemplo xileno, tolueno, queroseno o un aceite hidro  
carbonado tal como se ha definido antes, y el concentrado se pue-  
15 de preparar disolviendo o dispersando en el vehículo líquido una  
cantidad suficiente del dispersante soluble en aceite, que no con  
tiene cenizas, y nitrato de alcoholo antes indicados, y, si se de  
sea, compuesto de metal del grupo IIA, de forma que cuando el con  
centrado se añade al aceite hidrocarbonado que constituye la pro-  
20 porción principal del combustible proporcionado por la presente  
invención, dicho combustible tiene un contenido de dispersante so  
luble en aceite, que no contiene cenizas, comprendido entre 20 y  
5000 ppm, preferiblemente entre 20 y 1000 ppm, y más preferible-  
mente entre 50 y 200 ppm; un contenido de nitrato de alcoholo com  
25 prendido entre 0,005 y 0,25% en peso, preferiblemente entre 0,005

14-X-66



y 0,15% en peso, y aún más preferiblemente entre 0,005 y 0,075% en peso; y, opcionalmente, un contenido de metal del grupo IIA comprendido entre 0,001 y 2,0% en peso, preferiblemente entre 0,01 y 0,5% en peso, y aún más preferiblemente entre 0,01 y 0,25% en peso. Se apreciará que la proporción de vehículo líquido usado no es crítica, con tal de que sea suficiente para disolver o dispersar el dispersante, nitrato de alcohol y compuesto opcional de metal del grupo IIA, antes indicados. Así, el concentrado puede contener tan poco como 10% en peso de vehículo líquido, pero más usualmente contendrá de 30 a 80% en peso de vehículo líquido. Si se desea, el concentrado puede contener también materiales tales como lubricantes de cilindros superiores, antioxidantes y desodorantes de escape.

La adición a un aceite hidrocarbonado, como se ha definido antes, de un concentrado que comprende un dispersante soluble en aceite, que no contiene cenizas, un nitrato de alcohol y opcionalmente un compuesto de metal del grupo IIA, proporciona una forma ventajosa y práctica de preparar un combustible según la presente invención, y el concentrado se puede añadir al aceite hidrocarbonado por mezclado en un depósito de almacenamiento, por ejemplo en una refinería, instalación o estación de servicio, o en el depósito de combustible de una máquina, aunque el dispersante, nitrato de alcohol y compuesto de metal del grupo IIA, si se usa, se pueden incorporar directamente en el combustible, por cualquiera de las formas antes indicadas, si así se desea.

14-X-66



Sin embargo, en algunas aplicaciones, puede ser deseable la introducción simultánea independiente del concentrado y aceite hidrocarbonado en la cámara de combustión del motor. Por ejemplo, el concentrado se puede suministrar a la cámara de combustión del motor (por ejemplo con el aire de entrada) a partir de un recipiente que dosifique el concentrado o sal metálica, en cantidad tal que dé, en el combustible que entra a la cámara de combustión, unos contenidos de dispersante, nitrato de alcohol y metal del grupo IIA, si se usa, comprendidos en los intervalos antes indicados. Como alternativa, el concentrado se puede dosificar en el sistema de combustible del motor, ya sea antes o después de la bomba de combustible. Para las personas versadas en la materia serán evidentes otros medios de suministrar el concentrado a la cámara de combustión, o al combustible antes de que entre en la cámara de combustión.

La presente invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos, en los que se hace referencia a dos métodos de ensayo, es decir, un ensayo en capilar caliente (del que se ha hallado que proporciona una determinación rápida de la tendencia de un combustible a causar ensuciamiento del inyector), y un ensayo en motor, destinado a simular las condiciones de funcionamiento de un vehículo en carretera.

En el ensayo en capilar caliente, se hacen pasar 50 ml de la composición combustible que se está ensayando, a velocidad de 1 ml/min, a través de una cierta longitud (35 cm) de un tubo

14-X-66



bo capilar de vidrio, calentado, a presión atmosférica, a una temperatura de 360°C, y luego se filtra. Parece que la cantidad de lodo producido en este ensayo indica la tendencia de un combustible a causar ensuciamiento del inyector en un motor, y, por tanto, a fomentar un humo de escape excesivo.

Para los fines de este ensayo, el combustible de base elegido fue un aceite hidrocarbonado de punto de ebullición relativamente alto, que daba poco o ningún lodo en el ensayo; de esta forma se evitó sustancialmente la ebullición del combustible de base en el capilar que no estaba sometido a presión, y se evitaron los efectos secundarios interferidores debidos a ello.

#### Ejemplo 1

Se añadieron a una porción del combustible de base 3500 ppm de Lubrizol 894 y 0,25% en peso de nitrato de ciclohexilo. La composición combustible según la presente invención, así preparada, se sometió al ensayo en capilar caliente, y se formaron aproximadamente 3 mg de lodo por 100 ml.

#### Ejemplo 2

A una porción de la composición combustible del Ejemplo 1 se añadió, hasta un contenido de metal igual a 0,15% en peso, un compuesto de metal del grupo IIA, del que se dispone en el comercio, que comprendía naftasulfonato de bario y carbonato de bario. Esta composición combustible, también según la presente in-



vención, dió aún menos lodo que la composición del Ejemplo 1.

### Ejemplos 3 a 5

A título de contraste, se prepararon y ensayaron composiciones de combustible que no son según la presente invención, y que tienen las siguientes composiciones:

Ejemplo 3.- Combustible base + 3500 ppm de Lubrizol 894

Ejemplo 4.- Combustible base + 0,25% en peso de nitrato de ciclohexilo

10 Ejemplo 5.- Combustible base + sal de metal del grupo IIA del Ejemplo 2, hasta un contenido de metal en el combustible igual a 0,15% en peso.

La composición del Ejemplo 3 dió más lodo que cualquiera de las composiciones de la invención, de los Ejemplos 1 y 15 2; la composición del Ejemplo 4 dió considerablemente más lodo que cualquiera de las composiciones de los Ejemplos 1 a 3, mientras que la composición del Ejemplo 5 dió aún más lodo que la composición del Ejemplo 4.

Un combustible para motor de encendido por compresión, 20 según la presente invención, y consistente en un combustible VCMD (vehículo de carretera con motor diesel) del que se dispone en el comercio, que tiene un punto de ebullición inicial igual a 194°C, un punto de ebullición intermedio igual a 278°C y un punto de ebullición final igual a 364°C, al que se añadieron 70 ppm de Lubri- 25 zol 894, 0,05% en peso de nitrato de ciclohexilo y 0,075% en peso



de Ba en forma de una mezcla, disponible en el comercio, de nafta sulfonato de bario y carbonato de bario, se sometió a ensayo de motor según el método siguiente. Un motor Gardner de un sólo cilindro, que tenía una holgura de inyección igual a un ángulo de holgura de 15°, antes del punto muerto superior, se hace funcionar con el combustible durante un período de 245 horas, según un método de ensayo en ciclo programado. En el período de ensayo se incluyen períodos diarios de parada, de 1 hora de duración. El ciclo de funcionamiento se mantuvo mediante un controlador de programa, para simular las condiciones de funcionamiento de un vehículo, siendo cada ciclo de 50 min de duración, y comprendiendo las siguientes condiciones de funcionamiento del motor.

	<u>Canal controlador de programa nº</u>	<u>Duración, min</u>	<u>Velocidad del motor, rpm</u>	<u>Presión media eficaz de freno aproximada, kg/cm<sup>2</sup></u>
15	1	10	1500	6,8
	2	8	800	1,0
	3	8	1500	5,3
	4	8	1000	7,1
	5	8	1200	3,9
20	6	8	900	7,1

Durante el ensayo, las medidas de potencia desarrollada, consumo específico de combustible y emisión de humo de escape se hacen cada 2 horas, a las condiciones fijadas en el canal nº 1 del controlador de programa. La emisión de humo se mide mediante un medidor de absorción de luz de flujo total.

14-X-66



Para fines comparativos, unas composiciones combustibles que no eran según la presente invención, y que comprendían el mismo combustible de base para vehículos de carretera con motor diesel, se sometieron también al ensayo de motor antes descrito. Los detalles de las composiciones, tanto las que son de la invención como las que no lo son, preparadas y ensayadas, se exponen en la siguiente tabla, y los resultados obtenidos se discuten con referencia a las figs. 1 a 4.

Ejem- plo nº	Combusti- ble de base	Aditivos y cantidad		
		Dispersante	Nitrato de alcohilo	Nitrato de Bario, como metal hilo
6	VCMD <sup>Ⓢ</sup>	70 ppm	0,05% en peso	0,075% en peso
7	VCMD <sup>Ⓢ</sup>	70 ppm	ninguno	0,075% en peso
8	VCMD <sup>Ⓢ</sup>	ninguno	0,05% en peso	0,075% en peso
9	VCMD <sup>Ⓢ</sup>	ninguno	ninguno	0,075% en peso
10	VCMD <sup>Ⓢ</sup>	ninguno	ninguno	ninguno

<sup>Ⓢ</sup> Vehículos de carretera con motor diesel

En la preparación de las formulaciones que no son de la invención, de los Ejemplos 7 a 9, se empleó el mismo dispersante, nitrato de alcohilo y compuesto de bario que se usó para la formulación de la invención, del Ejemplo 6.

Haciendo ahora referencia a la fig. 1, las lecturas de humo, como tanto por ciento de oscurecimiento de la luz, se representan como ordenadas, y el tiempo correspondiente, en horas, como abscisas, para el combustible de base, solo, (Ejemplo 10),



que se identifica como "B" en la figura, y para la formulación de la invención, del Ejemplo 6. Por la fig. 1 se vé que la formulación del Ejemplo 6 da un nivel de humo que, en la mayor parte de la experiencia de ensayo, está sustancialmente por debajo del nivel de humo dado por el combustible de base.

A título de contraste, en la fig. 2 se muestra el nivel de humo dado por la formulación del Ejemplo 7, que no es de la invención, y el nivel de humo dado por el combustible de base ("B"), siendo las ordenadas y abscisas igual que para la fig. 1. Por la fig. 2 se vé que aunque la formulación que no es de la invención da un nivel de humo que, al menos inicialmente, está por debajo del del combustible de base, el nivel de humo se eleva hasta que resulta necesario el entretenimiento del inyector, para continuar el ensayo. Las líneas de puntos indican los momentos de entretenimiento del inyector.

Las figs. 3 y 4 muestran, respectivamente, los niveles de humo dados por las formulaciones de los Ejemplos 8 y 9, que no son de la invención; igual que antes, el nivel de humo del combustible de base se identifica como "B", y también igual que antes, aunque las formulaciones que no son de la invención dan niveles de humo que, al menos inicialmente, están por debajo de los dados por el combustible de base, los niveles de humo se elevan hasta que es necesario el entretenimiento del inyector para la continuación del ensayo.

Así, por las figs. 1 a 4 se vé que sólo una formula-



ción según la presente invención, es decir, un combustible que comprende una proporción principal de un aceite hidrocarbonado tal como se ha definido antes, pequeñas proporciones de un detergente soluble en aceite, que no contiene cenizas, un nitrato de alcohol, y, opcionalmente, un compuesto de metal del grupo IIA, soluble en aceite o dispersable en aceite, da una disminución sustancialmente constante del humo de escape, bajo las condiciones de ensayo descritas.



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

5

1.- Un método de preparar un combustible adecuado para su uso en un motor de encendido por compresión, que comprende mezclar una proporción principal de un aceite hidrocarbonado tal como aquí se define, y pequeñas proporciones de un dispersante soluble en aceite, que no contiene cenizas, y un nitrato de alcoholo.

10

2.- Un método según el punto 1, en el que se utiliza una pequeña proporción de un compuesto, soluble en aceite o dispersable en aceite, de un metal del grupo IIA, tal como aquí se define.

15

3.- Un método según el punto 1 ó 2, en el que el aceite hidrocarbonado hierve en el intervalo de 150 a 390°C.

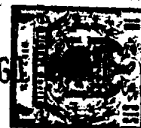
4.- Un método según el punto 3, en el que el aceite hidrocarbonado hierve en el intervalo de 160 a 375°C.

20

5.- Un método según el punto 4, en el que el aceite hidrocarbonado hierve en el intervalo de 175 a 370°C.

6.- Un método según cualquiera de los puntos 1 a 5, en el que el dispersante soluble en aceite, que no contiene cenizas, es un copolímero que tiene grupos oleófilos y grupos polares.

25



7.- Un método según el punto 5, en el que el dispersante es un copolímero de un monómero polar, que tiene un doble enlace olefinicamente insaturado y oxígeno y/o nitrógeno en la agrupación polar, y un monómero oleófilo que es un hidrocarburo alfa-olefinicamente insaturado que tiene de 8 a 30 átomos de carbono, un éster carboxílico insaturado, o el producto de reacción de los mismos.

8.- Un método según el punto 7, en el que el monómero oleófilo comprendido en el copolímero es un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico y un alcohol alifático saturado que tiene de 1 a 50 átomos de carbono.

9.- Un método según el punto 8, en el que el alcohol del que se deriva el éster tiene de 6 a 30 átomos de carbono.

10.- Un método según el punto 7, en el que el dispersante es un copolímero derivado de acetato de vinilo y ceteno-1.

11.- Un método según el punto 8 o el punto 9, en el que el dispersante es un copolímero de N-vinilpirrolidona, metacrilato de laurilo y metacrilato de estearilo; 2-vinil-5-metilpiridina y metacrilato de metilo, metacrilato de laurilo y metacrilato de estearilo; o metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de laurilo y metacrilato de estearilo.

12.- Un método según cualquiera de los puntos 1 a 5, en el que el dispersante soluble en aceite, que no contiene cenizas, es un compuesto consistente en una larga cadena hidrocarbonada de 30 a 200 átomos de carbono, que tiene unidos a ella uno o más grupos polares.

13.- Un método según el punto 12, en el que el



grupo polar del dispersante soluble en aceite, que no contiene cenizas, es un radical que contiene al menos dos grupos hidroxilo, o es un radical que contiene grupos hidroxilo y grupos amina.

5                   14.- Un método según el punto 13, en el que el grupo polar del dispersante se deriva de la sorbita.

15.- Un método según el punto 13, en el que el grupo polar del dispersante se deriva del tris-(hidroximetil)-aminometano.

10                   16.- Un método según cualquiera de los puntos 12 a 15, en el que el grupo polar está unido a la cadena hidrocarbonada a través de un grupo ácido succínico o un grupo succinimida.

15                   17.- Un método según el punto 12, en el que el dispersante es un producto de reacción de una poliamina, tal como se ha definido antes, con un ácido succínico (o un derivado funcional del mismo) que tiene como sustituyente en un átomo de carbono en alfa un grupo hidrocarbonado sustancialmente alifático que contiene de 30 a 200 átomos de carbono.

20                   18.- Un método según el punto 17, en el que la poliamina es una simple diamina, una polialcohilénpoliamina, una dialcohilaminoalcohilamina, una amina primaria-terciaria o una amina que contiene átomos de nitrógeno primarios, secundarios y terciarios básicos.

25                   19.- Un método según el punto 17 ó 18, en el que la poliamina es una mezcla de poliaminas tal como se han definido antes.

30                   20.- Un método según el punto 19, en el que la mezcla de poliaminas se prepara por reacción de dicloruro



de etileno con amoniaco.

21.- Un método según el punto 20, en el que la mezcla de poliaminas tiene una composición que corresponde a la de la tetraetilénpentamina.

5 22.- Un método según cualquiera de los puntos 17 a 21, en el que el ácido succínico reaccionante (o derivado funcional del mismo) tiene como grupo hidrocarbóna do sustancialmente alifático que contiene de 30 a 200 áto mos de carbono un polímero de una olefina C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub>.

10 23.- Un método según el punto 22, en el que el polímero tiene un peso molecular comprendido entre 400 y 3000.

15 24.- Un método según los puntos 22 y 23, en el que el polímero tiene un peso molecular comprendido entre 900 y 1200, y se deriva del isobuteno.

25.- Un método según cualquiera de los puntos 17 a 24, en el que el derivado funcional del reaccionante de ácido succínico es el anhídrido.

20 26.- Un método según cualquiera de los puntos 17 a 25, en el que la poliamina se hace reaccionar con el ácido succínico (o derivado funcional del mismo) a una tem peratura comprendida entre 50 y 260°C.

27.- Un método según el punto 26, en el que la temperatura de reacción está comprendida entre 100 y 260°C.

25 28.- Un método según cualquiera de los puntos 17 a 27, en el que la relación entre ácido succínico reaccio nante (o derivado funcional del mismo) y poliamina reaccio nante es de 0,5 moles de ácido por mol de poliamina a 1 mol de ácido por átomo de nitrógeno primario de la poliami na.  
30



29.- Un método según cualquiera de los puntos 17 a 28, en el que el producto de reacción de la poliamina con el ácido succínico sustituido (o derivado funcional del mismo) es una imida o diimida cíclica.

5 30.- Un método según el punto 29, en el que la imida o diimida cíclica se deriva de una mezcla de poliamina que comprende tetractilénpentamina y poliaminas que contienen átomos de nitrógeno primarios, secundarios y terciarios.

10 31.- Un método según cualquiera de los puntos precedentes, en el que el dispersante está presente en cantidad comprendida entre 20 y 5000 ppm en peso, basado en el aceite hidrocarbonado.

15 32.- Un método según el punto 31, en el que la cantidad de dispersante está comprendida entre 20 y 1000 ppm en peso.

33.- Un método según el punto 32, en el que la cantidad de dispersante está comprendida entre 50 y 250 ppm en peso.

20 34.- Un método según cualquiera de los puntos precedentes, en el que el nitrato de alcoholito tiene grupos alcoholito de hasta 10 átomos de carbono.

25 35.- Un método según el punto 34, en el que el nitrato de alcoholito es un éster de un alcohol cicloalifático.

36.- Un método según el punto 35, en el que el nitrato de alcoholito es nitrato de ciclohexilo.

30 37.- Un método según el punto 34, en el que el nitrato de alcoholito es un éster de un alcohol alifático acíclico alcoxi-sustituido.



14 AG

38.- Un método según el punto 37, en el que el nitrato de alcoholo es 2-nitrato de 1-metoxipropilo.

5 39.- Un método según cualquiera de los puntos precedentes, en el que el nitrato de alcoholo está presente en cantidad comprendida entre 0,005 y 0,25% en peso, basado en el aceite hidrocarbonado.

40.- Un método según el punto 39, en el que la cantidad de nitrato de alcoholo está comprendida entre 0,005 y 0,15% en peso.

10 41.- Un método según el punto 40, en el que la cantidad de nitrato de alcoholo está comprendida entre 0,005 y 0,075% en peso.

15 42.- Un método según cualquiera de los puntos 2 a 41, en el que el compuesto de un metal del grupo IIA es una sal metálica de un ácido sulfónico.

43.- Un método según el punto 42, en el que la sal es una sal de un ácido sulfónico alifático tipo éster.

44.- Un método según el punto 43, en el que la sal es una sal de un dialcohilsulfosuccinato.

20 45.- Un método según el punto 44, en el que la sal es dodecilsulfosuccinato cálcico.

46.- Un método según el punto 42, en el que la sal es una sal de un ácido sulfónico alcohol-sustituído.

25 47.- Un método según el punto 42, en el que la sal es una sal de un ácido sulfónico de petróleo.

48.- Un método según cualquiera de los puntos 2 a 41, en el que el compuesto de metal del grupo IIA es una sal de un ácido alcohilsalicílico.

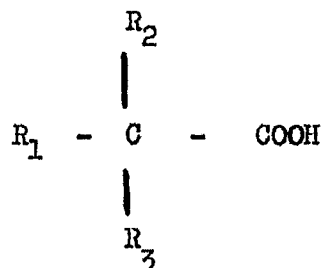
30 49.- Un método según el punto 48, en el que la sal tiene uno o dos grupos alcoholo de 10 a 20 átomos de

carbono.

50.- Un método según cualquiera de los puntos 2 a 41, en el que el compuesto de un metal del grupo IIA es una sal de un ácido nafténico.

5 51.- Un método según cualquiera de los puntos 2 a 41, en el que el compuesto de un metal del grupo IIA es una sal de un ácido alfa-alcoholalcanomonocarboxílico.

10 52.- Un método según el punto 51, en el que el ácido del que se deriva la sal tiene la fórmula estructural:



15 donde  $R_1$  es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono,  $R_2$  es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y  $R_3$  es hidrógeno o un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

20 53.- Un método según el punto 52, en el que dos de los tres radicales hidrocarbonados del ácido del que se deriva la sal son grupos metilo.

54.- Un método según cualquiera de los puntos 42 a 53, en el que la sal tiene dispersados en ella óxidos y/o carbonatos de metales del grupo IIA.

25 55.- Un método según cualquiera de los puntos 2 a 44 ó 46 a 54, en el que el metal del grupo IIA es calcio o bario.

56.- Un método según cualquiera de los puntos 2 a 55, en el que el contenido de metal en el combustible, del compuesto de metal del grupo IIA, está comprendido entre 0,001 y 2,0% en peso de metal.

5 57.- Un método según el punto 56, en el que el contenido de metal en el combustible está comprendido entre 0,01 y 0,5% en peso de metal.

10 58.- Un método según el punto 57, en el que el contenido de metal en el combustible está comprendido entre 0,01 y 0,25% en peso.

15 59.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se concentran un dispersante soluble en aceite, que no contiene cenizas, un nitrato de alcoholo, y, opcionalmente, un compuesto, soluble en aceite o dispersable en aceite, de un metal del grupo IIA, y un vehículo líquido.

20 60.- Un método según el punto 59, en el que el vehículo líquido es xileno, tolueno, queroseno o un aceite hidrocarbonado, tal como aquí se define.

20 61.- Un método de preparar un combustible adecuado para su uso en un motor de encendido por compresión.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompaña y para los fines que se han especificado.

35 La presente Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

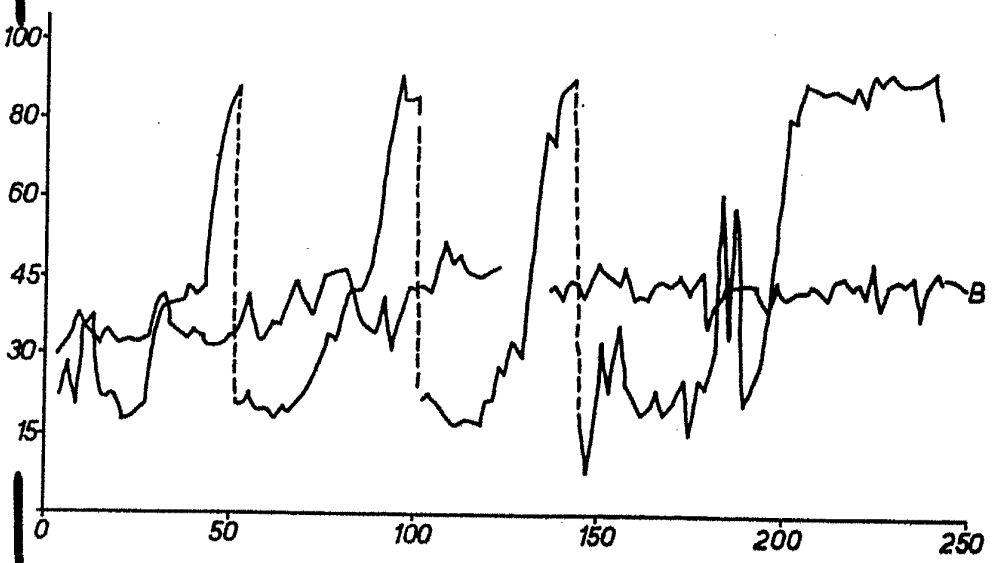
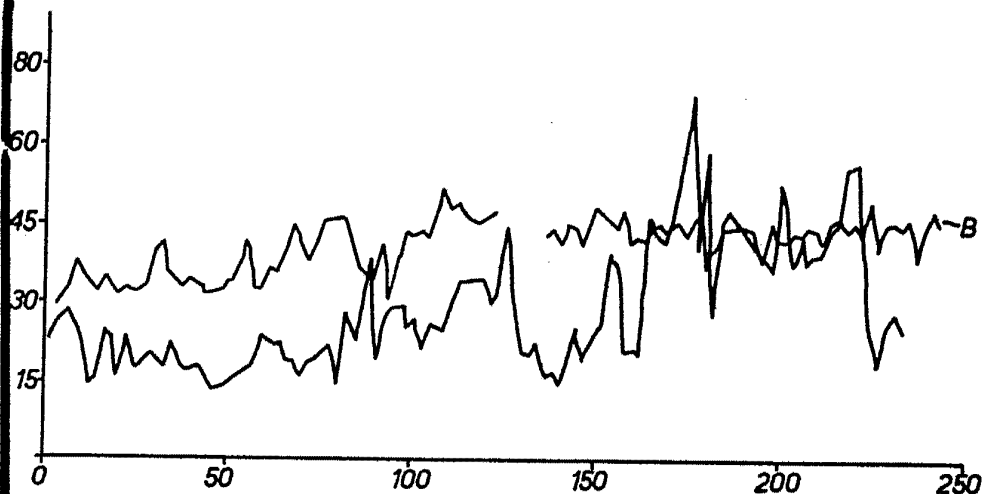
Madrid. 4 AGO. 1967

P. A.  
Alberto de Eizab...  
*[Handwritten Signature]*

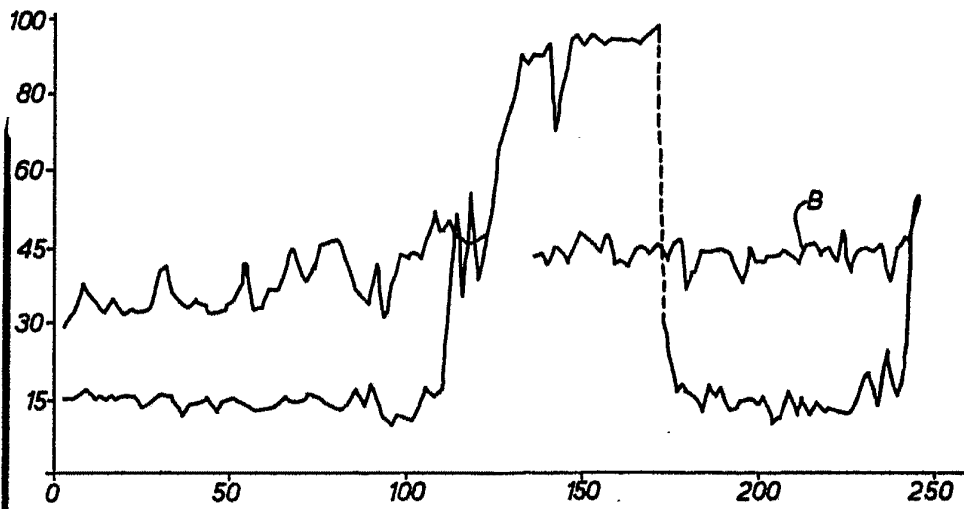
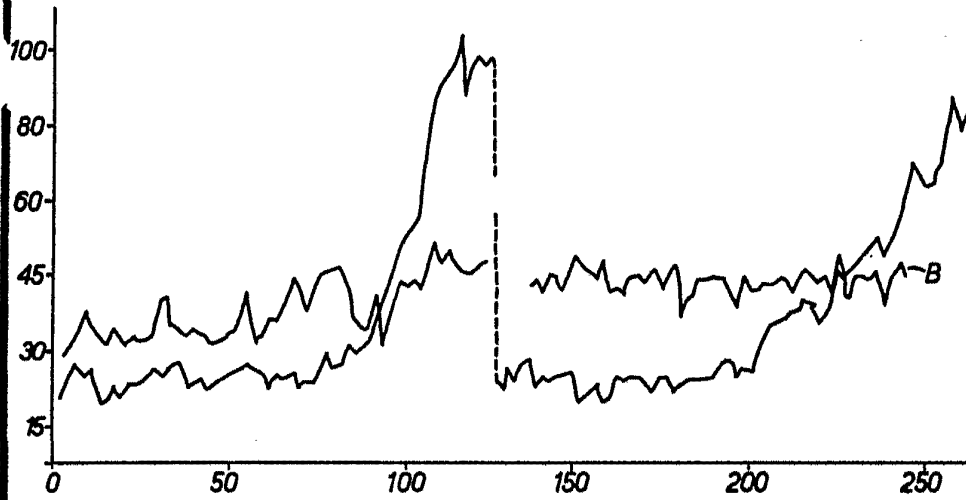
12.8.67  
PBG.



27



*Handwritten signature or initials*



*Handwritten signature or initials.*