



1 ABR. 1973

386327

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>07</u> <u>610</u>
SUBCLASE <u>e</u> <u>L</u>

Nº. 386.327

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBU
 SOLICITANTE: RANTS ET LUBRIFIANTS, y
 ENTREPRISE DE RECHERCHES ET D'ACTIVITES
 PETROLIERES-ELF.

RESIDENCIA: 1. et 4. Avenue de Bois-Préau, 92 RUEIL MAL
 MAISON (Hauts de Seine) Francia,
 7 rue Nélaton, 75 PARIS (15) Francia,

ENUNCIADO: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN COM
 PUESTO UTILIZABLE COMO ADITIVO PARA LAS
 COMPOSICIONES CARBURANTES".

Prioridad: Patente francesa n.69/42.847 del 10.12.69
 MGS.-



386327

1

La invención se refiere a nuevos compuestos orgánicos, utilizables como aditivos para las composiciones carburantes.

5

Tiene por objeto, más especialmente, la descripción de nuevos compuestos del tipo maleimida-amina así como los productos obtenidos por la neutralización parcial o total de dichos compuestos mediante ácidos alquifosfóricos. Otro objeto particular de la invención es la utilización de estos nuevos compuestos y de sus productos de neutralización como aditivos de acción detergente, anticongelante y anticorrosiva para las composiciones carburantes y principalmente para las empleadas en los motores de encendido a chispa.

10

15

Otro objeto particular de la invención es la utilización de los nuevos compuestos del tipo maleimida-amina en asociación con aceites minerales, como aditivos para composiciones carburantes, presentando estos últimos aditivos compuestos además de las propiedades detergentes, anticongelantes y anticorrosivas ya citadas, buenas propiedades desengrasantes (de limpieza).

20

25

Se sabe que el empleo de carburantes a base de esencia mineral (gasolina), principalmente en los motores de automóviles, plantea varios problemas a nivel del carburador. Así, se sabe que la formación de importantes depósitos sobre los diversos elementos del carburador, responsables de las averías y del calado del motor, se produce frecuentemente en los motores de automóviles, especialmente en el tráfico urbano y/o en tiempo caluroso. Esta formación de depósitos es aumentada todavía más por la utilización de los dispositivos de aspiración de los gases del cárter co-

30

386327 -7 EN



1 nocidos con el nombre de "Ventilación Positiva del Cáster"
("Positive Crankcase Ventilation", PCV), que tienen por ob-
jeto reducir el riesgo de contaminación de la atmósfera.
Además, se sabe que, cuando se cumplen ciertas condiciones
5 de grado higrométrico y de temperatura del aire, aparecen
cristales de hielo sobre las paredes metálicas del carbura-
dor, a las que se adhieren. Pueden acumularse allí en can-
tidad bastante importante para llenar el orificio de admi-
sión al nivel de la mariposa del carburador. Finalmente,
10 se sabe que el agua disuelta en la gasolina puede provocar
la corrosión de las piezas metálicas del motor.

Se ha tratado de reducir estos inconvenientes agre-
gando a las gasolinas, a concentraciones en general muy ba-
jas (del orden de 50 partes por millón en peso), diversos
15 aditivos cuyo papel es evitar la formación de depósitos en
el carburador (acción de detergencia), impedir la adheren-
cia de los cristales de hielo a las paredes metálicas
(acción anticongelante) y desarrollar una película protec-
tora sobre las diversas partes metálicas del motor (acción
20 anticorrosiva).

Para combinar estas diversas acciones en una sola
molécula, ya se han propuesto como aditivos diversos com-
puestos orgánicos que, en general, contienen una o varias
partes lineales solubles en las gasolinas y una o varias
25 partes polares.

Ahora se han descubierto nuevos compuestos orgáni-
cos que contienen nitrógeno que, disueltos en los carburan-
tes, presentan propiedades mejoradas en lo que se refiere
a los efectos de detergencia, anticongelación y anticorro-
sión antes citados, así como otras ventajas que aparecerán
30

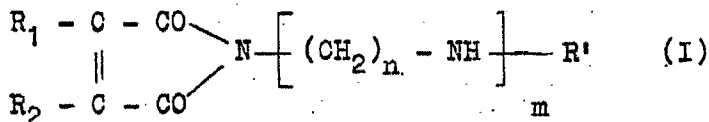


386327

7 E

en la descripción siguiente.

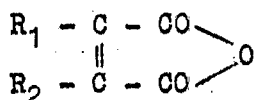
Los compuestos de la invención son maleimidias-aminas representadas por la fórmula general siguiente:



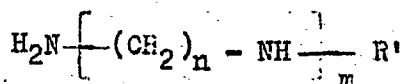
donde R_1 y R_2 están seleccionados entre el grupo formado por el átomo de hidrógeno y los radicales monovalentes de hidrocarburos lineales o ramificados, variando entre 0 y 30 el número total de átomos de carbono de R_1 y R_2 tomados en conjunto, n es un número entero que puede oscilar entre 3 y 10, m es un número entero que puede oscilar entre 1 y 10 y R' representa un radical monovalente de hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, saturado o no, cuyo número de átomos de carbono puede variar entre 6 y 30.

Como ejemplos específicos de estos compuestos podemos citar la N-(3-oleilamino-propil)maleimida o la N-(3-estearilamino-propil)maleimida, así como los derivados de sustitución en cuya fórmula R_1 y R_2 representan radicales alquilo monovalentes como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, hexilo o dodecilo.

Las maleimidias-aminas de la invención pueden ser obtenidas, por ejemplo, por reacción de anhídrido maleico o de uno de sus derivados de sustitución, es decir de un compuesto de fórmula general:



con una poliamina lineal de fórmula general:



386327



1

En estas fórmulas, los radicales R_1 , R_2 y R' y los números n y m están definidos en la forma antes citada.

5

Así, por ejemplo, se puede hacer reaccionar anhídrido maleico con N-oleilpropanodiamina o con N-estearilpropanodiamina o también sobre una mezcla de ambas. Asimismo, se puede hacer reaccionar con estas diaminas o con sus mezclas derivados sustituidos del anhídrido maleico, por ejemplo anhídrido dimetil-, dietil- o di-n-butil-maleico.

10

La reacción puede efectuarse en un disolvente inerte frente a los reactivos, por ejemplo un hidrocarburo aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos y a una temperatura preferiblemente inferior a 55°C . En particular se utiliza el benceno, el tolueno, los xilenos o sus mezclas.

15

El agua producida en la reacción es eliminada, por ejemplo por destilación azeotrópica cuando el disolvente utilizado forma con el agua una mezcla azeotrópica.

20

Por otra parte, se ha comprobado que el aumento de los agrupamientos polares obtenido por la asociación con los compuestos nitrogenados de fórmula (I) de compuestos del tipo ácido alquilfosfórico aumenta considerablemente la solubilidad del aditivo en las mezclas de disolventes aromáticos y mejora algunas de las acciones antes citadas, en especial la acción anticongelante.

25

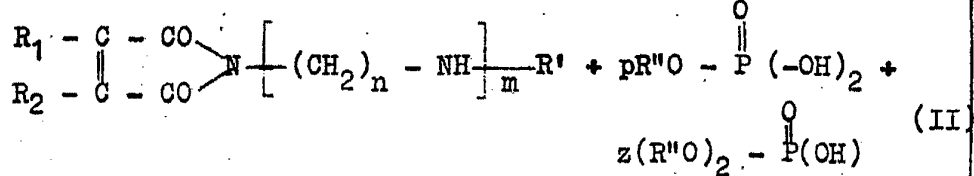
Por lo tanto, la invención se refiere igualmente a los compuestos resultantes de la neutralización de una maleimida-amina de fórmula (I) por un ácido alquilfosfórico por lo menos, según la siguiente ecuación:

30

386327



1



5

donde R₁, R₂, n, m y R' tienen el significado dado anteriormente, R'' representa un radical de hidrocarburo alifático lineal o ramificado, cuyo número de átomos de carbono puede variar entre 8 y 18 y p y z son números seleccionados de tal forma que la suma de las funciones OH de los ácidos sea como máximo igual al número de funciones amina de la maleimida-amina utilizada.

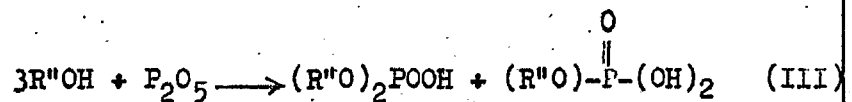
10

Entre los ácidos alquifosfóricos que pueden ser utilizados, son especialmente ventajosas las mezclas de ácidos monoalquil- y dialquil-fosfóricos obtenidos por la acción del anhídrido fosfórico sobre un alcohol o una mezcla de alcoholes alifáticos, lineales o ramificados.

15

La reacción puede ser representada por la ecuación siguiente:

20



25

donde R'' designa un radical alquilo lineal o ramificado, cuyo número de átomos de carbono varía entre 8 y 18. La elección del alcohol a utilizar puede estar guiada por el deseo de obtener una composición carburante que resista a la extracción acuosa. Se recomienda para este fin el empleo de alcoholes ramificados como, por ejemplo, el alcohol etilhexílico.

30

La reacción de neutralización de la maleimida-amina de fórmula (I) puede ser realizada mediante adición del o de los ácidos alquifosfóricos a una solución de dicha

386327



1 maleimida-amina en un disolvente aromático, manteniendo la
mezcla de reacción durante varias horas a una temperatura
media de 10 a 65°C aproximadamente.

5 Según la invención las maleimidias-aminas de fórmula
(I), utilizadas como tales o en una forma parcial o to-
talmente neutralizada por ácidos alquilfosfóricos, son agre-
gadas a las composiciones carburantes a concentraciones de
10 a 250 partes por millón en peso, y preferiblemente de
10 a 100 partes por millón en peso, y ésto sin que se ob-
serve la formación de turbidez en el carburante, incluso
aunque la adición se efectúe a baja temperatura. Estos com-
puestos pueden ser asociados a los aditivos habituales sin
inconvenientes.

13 Las maleimidias-aminas de la invención, utilizadas
en un carburante en asociación con una cantidad menor de
por lo menos un aceite mineral, constituyen además aditi-
vos de acción desengrasante. Por ejemplo, se utilizan en-
tonces de 50 a 2000 ppm en peso de un aceite mineral como
un aceite nafténico y de 10 a 250 ppm en peso de por lo me-
nos un compuesto de acuerdo con la invención.

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitati-
vo, están destinados a ilustrar la invención:

EJEMPLO 1

25 Se disuelven 32,4 g (0,1 moles) de N-oleilpropáno-
diamina y 9,8.g (0,1 moles) de anhídrido maleico en 100 cm³
de una mezcla de tolueno-xileno al 50/50 en volumen. La so-
lución se lleva a reflujo hasta que toda el agua de reac-
ción ha sido eliminada por destilación azeotrópica. De esta
forma se recogen 1,8 g de agua y se obtiene la N-(3-oleil-
amino-propil)maleimida en solución. La solución se ajusta



1 a un volumen conocido mediante la mezcla de disolventes anterior, de forma que se dispone de una solución valorada.

EJEMPLO 2

5 A la solución anterior se agregan 17,7 g de una mezcla equimolecular de ácidos mono- y di-octilfosfóricos lo que corresponde a 0,1 equivalentes de hidroxilo aproximadamente. La adición se efectúa de forma que la temperatura de la mezcla permanece por debajo de 65°C. Después la mezcla de reacción se lleva a 80-85°C durante 1 hora, bajo intensa agitación. Se obtiene un producto oleoso que se ajusta hasta un volumen conocido mediante una mezcla de tolueno-xileno al 50/50 en volumen, de forma que se disponga de una solución valorada.

EJEMPLO 3

15 En un reactor de vidrio de 200 litros, se introducen 84,6 kg de xileno, 0,100 kg de hidroquinona, 83,2 kg de una mezcla equimolecular de N-oleilpropanodiamina y N-estearilpropanodiamina (marca registrada DINORAM -S) y 21,5 kg de anhídrido maleico. La introducción dura 8 horas, a una temperatura media de 45-50°C. Se calienta la mezcla de reacción, de color rosado y se observa, cuando la temperatura alcanza los 75-80°C, que la coloración pasa al rojo-violeta. Se continúa calentando hasta la temperatura de reflujo del xileno. Después de 5 horas de destilación azeotrópica, se recogen 25 5,200 kg de agua arrastrados con el xileno. Entonces se enfría la mezcla.

30 Se obtiene una mezcla en solución de N-(3-oleilamino-propil)maleimida y N-(3-estearilamino-propil)maleimida. Esta solución se ajusta a un volumen conocido por adición de xileno y se divide en dos fracciones de volúmenes iguales.

386327



1

EJEMPLO 4

A una de las fracciones de la solución del Ejemplo 3 se añaden 19 kg de una mezcla equimolecular de ácidos mono- y di-octilfosfóricos, lo que corresponde aproximadamente a la totalidad de las funciones aminas salificables de la mezcla de maleimido-aminas contenida en la fracción utilizada. La adición se efectúa de forma que la temperatura permanezca por debajo de 65°C. La mezcla de reacción se lleva después a 80-85°C durante 1 hora, con intensa agitación. Se obtiene un producto oleoso que se ajusta hasta un volumen conocido mediante xileno.

5

10

EJEMPLO 5

Determinación del mérito del carburador

Se utiliza un motor Renault R16 tipo 69 701, equipado con un carburador Solex tipo 35 D.I.T.A. 2. Este motor, engrasado con un aceite comercial multigrado 20W40, es alimentado con un supercarburante cuya composición ponderal es la siguiente:

15

hidrocarburos aromáticos	38 %
olefinas	1 %
hidrocarburos saturados	61 %

20

y que, además, comprende 0,48 g/litro de plomo.

Se hace funcionar el motor durante 48 horas, reciclando del 10 al 12 % de los gases de escape. Cada ensayo consume alrededor de 200 litros de supercarburante.

25

Para cada ensayo se utiliza un carburador nuevo (por lo tanto de mérito igual a 10). El carburador es desmontado al final del ensayo y se anota su mérito.

30

En la siguiente Tabla I, se han reunido los resultados de los ensayos efectuados con el supercarburante antes



1971

386327

1

descrito:

5

- 1) sin aditivo de detergencia
- 2) con 45 ppm (en peso) del compuesto del Ejemplo 3
- 3) con 45 ppm (en peso) del compuesto del Ejemplo 4
- 4) con 150 ppm (en peso) del compuesto del Ejemplo 3
- 5) con 150 ppm (en peso) del compuesto del Ejemplo 3 y 600 ppm (en peso) de un aceite nafténico de viscosidad 293,5 cSt a 100°F (37,8°C) y 16,25 cSt a 210°F (99°C).

10

TABLA I

Carburante	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Mérito del carburador	3,8	6,6	6,5	8,9	8,1
Ganancia de mérito*		2,8	2,7	5,1	4,3

15

* La ganancia de mérito corresponde a la diferencia del mérito observado con y sin aditivo.

EJEMPLO 6

Ensayo de desengrase del carburador

20

Utilizando el motor y el tipo de carburador descritos en el Ejemplo anterior, se procede a un engrasado del carburador haciendo funcionar el motor durante 48 horas con el supercarburante sin aditivo y reciclando de 15 a 17 % de los gases de escape.

25

Después de este ciclo de engrasado, el carburador que inicialmente era nuevo (mérito 10) presenta un mérito de 2. Entonces se hace funcionar durante 23 horas el motor en servicio normal con el supercarburante al que se han adicionado 250 ppm en peso del compuesto del Ejemplo 3 y 600 ppm en peso del aceite nafténico descrito en el ejemplo anterior.

30



1 Después de este ciclo, el carburante presenta un mérito de 6,4, es decir una ganancia de mérito de 4,4 con respecto al mérito de 2 observado antes de este ensayo.

EJEMPLO 7

5 Ensayo de desengrase del carburador

El ensayo no se realiza sobre el examen de la limpieza del carburador sino sobre la cantidad de óxido de carbono emitido en los gases de escape.

10 Se procede a un engrasado del carburador mediante una operación análoga a la descrita en el ejemplo anterior y en la Tabla II dada a continuación se incluye el porcentaje de óxido de carbono emitido al principio del ensayo y después de 30 horas de engrase.

TABLA II

<u>Duración en funcionamiento</u>	<u>Rotación del motor</u>	<u>CO en los gases de escape (% en volumen)</u>
0 horas	650 vueltas/Min.	3,75
	1300 vueltas/Min.	3,55
20 30 horas	650 vueltas/Min.	> 10
	1300 vueltas/Min.	5,3

25 Después se hace funcionar el motor en servicio normal con el supercarburante al que se han adicionado 250 ppm en peso del compuesto del Ejemplo 3 y 650 ppm en peso del aceite nafténico descrito en el Ejemplo 5. La proporción de óxido de carbono se encuentra en la siguiente Tabla III.



1971

386327

TABLA III

<u>Duración en funcionamiento</u>	<u>Rotación del motor</u>	<u>CO en los gases de escape (% en volumen)</u>
24 horas	650 vueltas/Min.	3
	1300 vueltas/Min.	4,6

EJEMPLO 8

Determinación de las propiedades anticongelantes

Se utiliza el método de medida I.F.P. descrito en "Carburantes y Combustibles para motor de combustión interna" J. Weissmann, Ed. Technip (1970), utilizando el supercarburante descrito en el Ejemplo 5 y como aditivo el compuesto del Ejemplo 3 a diferentes concentraciones. Los resultados se encuentran en la siguiente Tabla IV.

TABLA IV

<u>Carburante utilizado</u>	<u>Congelación</u>	
	<u>Ralenti</u>	<u>Crucero</u>
	<u>Tiempo necesario para el calentamiento (en segundos)</u>	<u>Tiempo necesario para la parada (en minutos)</u>
Carburante solo	40-50	20
Carburante + 150 ppm del aditivo	>120	>60
Carburante + 150 ppm del aditivo + 600 ppm de aceite*	80-90	>60
Carburante + 45 ppm del aditivo	80	45

* El aceite utilizado es un aceite nafténico como el descrito en el Ejemplo 5.



386327

EJEMPLO 9

Ensayo de anticorrosión

Este ensayo se efectúa según la norma ASTM D-665-60.

A 300 cm³ de gasolina que contiene 45 ppm en peso del compuesto del Ejemplo 3, se añaden 30 cm³ de agua de mar sintética. Esta mezcla se mantiene a 100°F (37,8°C) durante 24 horas en presencia de una barra de acero pulimentado.

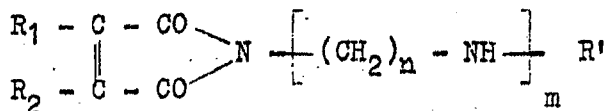
Después del ensayo, la barra de acero permanece brillante. De forma análoga, un trozo del carburador conserva su pulimento.

Cuando se utiliza gasolina sin aditivo, en las mismas condiciones, el acero y el metal del carburador están cubiertos de óxidos.

EJEMPLOS 10 a 20

En estos ejemplos se preparan las maleimidias-aminas de acuerdo con la invención. Estos compuestos han sido agregados a gasolinas y ensayados según los métodos descritos en los Ejemplos 5 a 9.

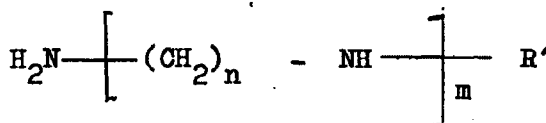
Los compuestos preparados y ensayados responden a la siguiente fórmula general:



donde R₁, R₂, n, m y R' son los definidos a continuación:

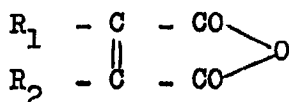


1 1. Un procedimiento de preparación de un compues-
to utilizable como aditivo para las composiciones carburan-
tes y según cuyo procedimiento se caracteriza por hacer reac-
5 cionar, en un disolvente inerte, cantidades molares sensi-
blemente equivalentes de una poliamina lineal de fórmula ge-
neral



donde R', m y n tienen el significado dado anteriormente, y
un compuesto de fórmula general

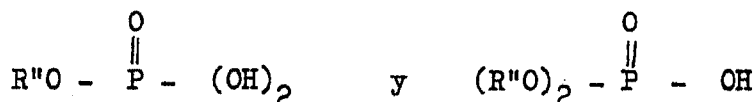
10



15

donde R₁ y R₂ tienen el significado dado anteriormente, eli-
minar el agua producida durante esta reacción y, opcionalmen-
te en una segunda fase, neutralizar el compuesto así obteni-
do con un compuesto ácido como mínimo, seleccionado entre
los ácidos mono-alquil y dialquil-fosfóricos de fórmulas ge-
nerales:

20



25

donde R'' es una radical monovalente de hidrocarburo alifá-
tico saturado, que comprende de 8 a 18 átomos de carbono,
siendo la cantidad de dicho compuesto ácido puesto en jue-
go tal que el número de agrupamientos -OH sea como máximo
igual al número de agrupamientos amina del compuesto de -
fórmula (I).

30

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1
caracterizado porque el disolvente inerte está constituido
por lo menos por un hidrocarburo aromático que forma con el
agua una mezcla azeotrópica y porque el agua producida du-

386327



ABR. 1973

1

rante la reacción es eliminada por destilación azeotrópica.

5

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de neutralización realizada en la segunda fase se efectúa a una temperatura de 10 a 65°C.

10

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado por utilizar como compuesto ácido en la segunda fase, una mezcla de ácidos monoalquil- y dialquil-fosfóricos, obtenida haciendo reaccionar anhídrido fosfórico sobre un alcohol como mínimo de fórmula R"OH, donde R" tiene el mismo significado que en la Reivindicación 1.

15

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN COMPUESTO UTILIZABLE COMO ADITIVO PARA LAS COMPOSICIONES CARBURANTES.

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de dieciséis páginas mecanografiadas.

25

Madrid, 10 de diciembre 1970

BERNARDO UNGRIA

P.P.

30