

386346

P.-46.314

NOH-B
MDL/AMD
Cas.S. 69/51

386346



22 DIC. 1951

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLASE *10*
SUBCLASE

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SOLVAY ET CIE.

entidad / de nacionalidad sociedad anónima belga

con domicilio en Rue du Prince Albert 33, Bruselas, Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION ANTI-
DETONANTE PARA COMBUSTIBLES LIQUIDOS"
(Clase Internacional C101).

386346

22 DIC 1970



La invención concierne a un procedimiento de preparación de una composición de materia que sirve como antidetonante para los combustibles líquidos utilizados para alimentar motores de combustión interna, tales como motores de automóviles, de aviación, etc.

Es conocida la adición de pequeñas cantidades de los derivados alcohilados del plomo tales como el plomo tetraetilo (General Motors Research Corp., patente británica 196.237 - Pr. EE.UU. del 15 de abril de 1922) a las gasolinas para disminuir su poder detonante y para poder así aumentar la relación de compresión de los motores y como consecuencia su rendimiento.

Sin embargo, cuando una gasolina no contiene más que plomo tetraetilo o algún otro derivado tetraalcohilado de plomo, se observa durante la combustión de la gasolina la aparición de depósitos de compuestos de plomo en diferentes partes de la cámara de combustión (bujías, válvulas, etc.). Con el fin de evitar la formación de estos depósitos que enlodan el motor y lo deterioran, es conocido añadir al plomo tetraetilo un aditivo capaz de formar con el plomo un compuesto volátil a las temperaturas de combustión (General Motors Research Corp., patente británica 224.102, de 1 de diciembre de 1923).

Entre los aditivos utilizados, se han propuesto más particularmente los derivados halogenados y principalmente el tetracloruro de carbono (General Motors Research Corp., patente británica 224.102, de 1 de diciembre de 1923), una mezcla de monocloronaftaleno, 1,2-dibrometano, y tricloroetileno (G.E.M. Eeman, patente francesa 999.147, de 16 de noviembre de 1945), una mezcla de

386346

22 DIC. 1970



1,2-dicloroetano y 1,2-dibromoetano (Ethyl Corp., patente británica 600.187, de 8 de diciembre de 1942) (Pr. en Estados Unidos el 28 de febrero de 1942), el monoclorodibromobutano (Shell Development Co., patente de EE.UU. número 2.364.921 del 6 de julio de 1942), el dibromobenceno o el dibromotolueno (Ethyl Corp., patente de EE.UU. 2.479.900 del 24 de julio de 1948). Estos aditivos forman con el plomo halogenuros de plomo que son volátiles a las temperaturas de combustión.

El inconveniente de los hidrocarburos halogenados citados arriba es que es necesario utilizar un exceso de los mismos bastante importante con relación a la cantidad de plomo presente para formar, prácticamente con la totalidad del plomo, compuestos volátiles susceptibles de ser eliminados de la cámara de combustión durante el funcionamiento del motor. Si la cantidad del hidrocarburo halogenado añadida está próxima a la cantidad estequiométrica, se observa un depósito de compuestos de plomo sobre los electrodos de las bujías, etc. Por el contrario, si se utiliza un exceso muy importante del hidrocarburo halogenado, se observa una corrosión demasiado fuerte de válvulas, pistones, asientos de válvulas, camisas de cilindros, etc.

Se emplea también con gran frecuencia una mezcla antidetonante que contiene principalmente plomo tetraetilo, 1,2-dicloroetano, y 1,2-dibromoetano en una relación molar 2:2:1: (F. Asinger, Paraffins Chemistry and Technology, Pergamon Press, página 290). Esta mezcla presenta, sin embargo, el inconveniente de ser corrosiva, principalmente frente a los depósitos de almacenamiento.

386346

22 DIC 1970



La Sociedad solicitante ha puesto a punto una composición antidetonante que se ha revelado particularmente como más interesante que las composiciones conocidas.

5 La invención concierne a un procedimiento de preparación de una composición antidetonante para combustibles líquidos utilizados en los motores de combustión interna, caracterizado por el hecho de que se añade 1-bromo-2-cloroetano a un derivado orgánico de plomo.

10 La composición antidetonante puede contener esencialmente el derivado orgánico de plomo y 1 a 1,5 moles de 1-bromo-2-cloroetano por átomo gramo de plomo del derivado orgánico de plomo.

15 La composición antidetonante puede contener el derivado orgánico de plomo, una dosis de 1-bromo-2-cloroetano que no exceda de 1,5 moles por átomo gramo de plomo del derivado orgánico de plomo, y 1,2-dicloroetano; en este caso, las dosis de 1-bromo-2-cloroetano no serán en general inferiores a 0,2 moles por átomo gramo de plomo del derivado orgánico de plomo, ya que de lo contrario el contenido en bromo elemental de la mezcla antidetonante sería demasiado bajo.

20

Los derivados orgánicos de plomo son con gran frecuencia derivados tetraalcoholados de plomo para los cuales las cadenas alcoholadas contienen preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, y principalmente el plomo tetraetilo, el plomo tetrametilo, los derivados $Pb(CH_3)_n$ $(C_2H_5)_{4-n}$ en los que $1 \leq n \leq 4$, ó incluso una mezcla de estos productos.

25

Se puede también utilizar ventajosamente una composición antidetonante que contiene esencialmente de 1 a

30

386346

22 DIC 1970



1,5 moles de 1-bromo-2-cloroetano por mol de plomo tetraalcoholo.

Asimismo, es particularmente interesante reemplazar las mezclas antidetonantes clásicas que contienen 1,2-dicloroetano y 1,2-dibromoetano por composiciones que contienen 1-bromo-2-cloroetano eventualmente en mezcla con 1,2-dicloroetano cuyos contenidos respectivos en cloro y en bromo elemental son idénticos a los de las mezclas clásicas.

Se pueden utilizar también mezclas que contienen 0,5 moles de 1,2-dicloroetano y 1,0 moles de 1-bromo-2-cloroetano por mol de plomo tetraalcoholo en sustitución de la mezcla clásica que contiene 1,0 moles de 1,2-dicloroetano y 0,5 moles de 1,2-dibromoetano por mol de plomo tetraalcoholo.

El empleo del 1-bromo-2-cloroetano se ha revelado, como lo demuestra el ejemplo que se da a continuación, particularmente interesante, habiéndose demostrado que es mucho menos corrosivo, principalmente frente a los depósitos de almacenamiento, que la mezcla clásica habitualmente utilizada: 1,2-dicloroetano + 1,2-dibromoetano.

El ejemplo siguiente, que no posee en absoluto carácter limitativo, muestra los resultados notables obtenidos con arreglo a un modo de realización de la invención.

Ejemplo

La estabilidad del 1-bromo-2-cloroetano en las gasolinas ha sido evidenciada por un ensayo similar al descrito en la norma francesa NF-M-07-015, y dicha estabilidad ha sido comparada con los resultados obtenidos

386346

22 DIC.



durante la adición a las esencias de la mezcla habitual
1,2-dibromoetano + 1,2-dicloroetano.

5 El ensayo consiste en introducir, en un matraz
de vidrio pyrex de 500 cm³, 100 cm³ de una solución de éter
de petróleo de punto de ebullición comprendido entre 80 y
100°C y que contiene 1 ml de aditivo por litro de solución.
El aditivo contiene plomo tetraetilo y el derivado halo-
genado. El matraz está coronado por un refrigerante de
10 agua de 500 mm de altura; éste está conectado a 2 borbotea-
dores de 125 cm³ dispuestos en serie y que contienen 50
cm³ de agua desmineralizada. El matraz está rodeado por
una camisa calefactora. Se sumerge hasta su mitad en el
baño una lámina de cobre electrolítico pulimentada de 50
mm x 15 mm x 1 mm. La otra parte de la lámina se encuentra
en la fase de vapor. Se calienta el baño a reflujo duran-
te 2 meses; posteriormente se observa la corrosión.

15 Para la apreciación de los resultados, se utili-
zarán las designaciones siguientes que corresponden a co-
lores de láminas diferentes (norma francesa NF-M-07-015:

20 Deslustrado ligero: - anaranjado ligero, casi similar
a una lámina recientemente puli-
mentada,

ó - anaranjado oscuro

Deslustrado moderado: - rojo burdeos

- lavanda

25 - coloraciones múltiples con azul
lavanda y/o plata sobre rojo bur-
deos

- plateado

ó - bronce o dorado

30 Deslustrado intenso: - película violácea sobre lámina



bronceada

ó - coloraciones múltiples con presencia de rojo y verde (irisción), pero con ausencia total de color gris

Corrosión:

- negro transparente, gris oscuro o pardo con verde irisado descubierto

- negro grafitado o mate

ó - negro brillante o negro de azabache.

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla I.

Tabla I

			Ensayo nº 1	Ensayo nº 2
Composición del	Pb(C ₂ H ₅) ₄	% peso	62,6	62,6
		% moles	40	40
aditivo	C ₂ H ₄ Cl ₂	% peso	19,2	9,6
		% moles	40	20
	C ₂ H ₄ ClBr	% peso	-	27,8
		% moles	-	40
	C ₂ H ₄ Br ₂	% peso	18,2	-
		% moles	20	-
Aspecto de la lámina de cobre después de dos meses de calentamiento a reflujo			Corrosión	No se aprecia deslustro alguno.

El ensayo 1 ha sido realizado a título de comparación añadiendo al éter de petróleo la mezcla antideto-

386346

220



nante habitualmente empleada (F. Asiger, antes citado).

Los ensayos 1 y 2 se han realizado añadiendo al éter de petróleo un aditivo que contiene en los dos casos 40% en moles de plomo tetraetilo y 60% en moles de derivados halogenados. En el ensayo 1, se tiene 40% en moles de derivado diclorado y 20% en moles de derivado dibromado, y en el ensayo 2, se tiene 20% en moles de derivado diclorado y 40% en moles de derivado clorobromado, lo que da por resultado tener de un ensayo al otro un contenido idéntico en cloro elemental y en bromo elemental, siendo en ambos ensayos la concentración de cloro elemental igual a dos veces la concentración de bromo elemental.

Es sorprendente comprobar que el 1-bromo-2-cloroetano no corroe en absoluto la lámina de cobre, en tanto que se observa una corrosión cuando se utiliza una mezcla correspondiente de 1,2-dicloroetano y de 1,2-dibromoetano.

Existe pues, un evidente interés en reemplazar enteramente o parcialmente el 1,2-dibromoetano presente en las mezclas clásicas que contienen 1,2-dibromoetano y 1,2-dicloroetano por 1-bromo-2-cloroetano en cantidades tales que el contenido en bromo elemental permanece sensiblemente constante de una mezcla a la otra; la cantidad de 1,2-dicloroetano en estas nuevas composiciones antidetonantes puede ser simultáneamente reducida.

Ni que decir tiene que la invención abarca igualmente las composiciones antidetonantes que contienen esencialmente un derivado orgánico de plomo y 1-bromo-2-cloroetano.

Asimismo, es evidente que se pueden añadir



igualmente a la composición antidetonante reivindicada
otros aditivos conocidos: colorantes, inhibidores, acti-
vadores, estabilizadores que permiten evitar la degrada-
ción térmica o fotoquímica de los derivados alcoholados
del plomo, ... agentes que modifican el índice de visco-
sidad, agentes que permiten aumentar el rendimiento y la
relación de compresión, agentes que permiten evitar la
cristalización de agua, agentes que modifican las propie-
dades reológicas, etc... (A. Zwergal y H. Umstätter, Erdöl
u. Kohle, 1952, 5, páginas 177-180; páginas 237-240).

Es igualmente evidente que la invención abarca
también las composiciones antidetonantes que contienen
1-bromo-2-cloroetano en mezcla con otros derivados halo-
genados conocidos.

Esta solicitud que corresponde a la presentada
en Gran Bretaña el 12 de diciembre de 1969, bajo el núme-
ro 60749/69, se acoge a los beneficios del artículo 51
del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

1.- Procedimiento de preparación de una compo-
sición antidetonante para combustibles líquidos utiliza-

386346

22 UIC. 1970



dos en los motores de combustión interna, caracterizado por el hecho de que se añade 1-bromo-2-cloroetano a un derivado orgánico de plomo.

5

2.- Procedimiento de preparación de una composición antidetonante según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se añaden a un derivado orgánico de plomo de 1 a 1,5 moles de 1-bromo-2-cloroetano por átomo gramo de plomo de dicho derivado orgánico de plomo.

10

3.- Procedimiento de preparación de una composición antidetonante según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se añade a un derivado orgánico de plomo 1,2-dicloroetano y una cantidad que no sobrepasa 1,5 moles de 1-bromo-2-cloroetano por átomo gramo de plomo de dicho derivado orgánico de plomo.

15

4.- Procedimiento de preparación de una composición antidetonante según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que se añaden a un derivado orgánico de plomo, aproximadamente 0,5 moles de 1,2-dicloroetano y 1,0 moles de 1-bromo-2-cloroetano por átomo gramo de plomo de dicho derivado orgánico de plomo.

20

5.- Procedimiento de preparación de una composición antidetonante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el derivado orgánico de plomo es un plomo tetraalcohilo.

25

6.- Procedimiento de preparación de una composición antidetonante para combustibles líquidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

30

Vo. 12.70

386346

22 DIC. 1970



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

22 DIC. 1970

Madrid,

P.A.

Alberio de la Cruz
Por Favor

49.12.70 LJM.