

Int. Cl.ª: - C.10L-



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

401421

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENTE: 135 East 42nd Street, NEW YORK, N.Y.
10017, U.S.A.

ENUNCIADO: UN METODO DE PREPARACION DE UNA COM
POSICION COMBUSTIBLE PARA MOTORES.

RMB.-

401421

- 3



1 El diseño moderno de los motores de combustión
interna está experimentando importantes cambios para cum-
plir normas más estrictas relativas al motor y a las emisio-
nes de gases de escape. Un importante cambio en el diseño de
5 motores recientemente adoptado ha sido la introducción de
los gases que pasan al cárter desde la zona del cárter del
motor a la entrada del abastecimiento de aire al carburador,
inmediatamente debajo de la mariposa de control; en lugar de
evacuar estos gases a la atmósfera como en el pasado. Los ga-
ses que pasan al cárter contienen cantidades importantes de
10 sustancias formadoras de depósitos y se sabe que forman depó-
sitos en la zona de la mariposa de control del carburador y
alrededor de la misma. Estos depósitos disminuyen el paso de
aire a través del carburador a ralentí y a velocidades bajas,
15 de forma que se produce una mezcla excesivamente rica en com-
bustible. Este estado produce un ralentí ronco del motor, el
calado del mismo y también da lugar a emisiones excesivas de
hidrocarburos de escape a la atmósfera.

En la patente estadounidense nº 2.207.063 se descri-
20 be el uso de ésteres de aspartato de N-(p-hidroxifenil)dihi-
drocarbilo como inhibidores de la formación de gomas para los
aceites combustibles hidrocarbonados.

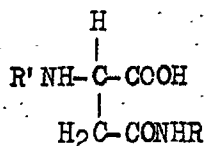
Se proporciona una clase de asparaguinas sustitui-
das hidrocarbonadas como detergentes del carburador cuando se
25 emplean en un combustible hidrocarbonado líquido para un mo-



1 tor de combustión interna. Estas asparaguinas se caracteri-
 zan por contener radicales hidrocarbilo secundarios y ter-
 5 ciarios, de cadena relativamente larga, situados sobre los
 átomos de nitrógeno de la estructura de asparaguina básica
 y al parecer son únicas en sus propiedades de detergencia.
 Las asparaguinas sustituidas en las que los radicales alqui-
 lo son radicales alquilo secundarios, sorprendentemente tam-
 bién poseen propiedades anticongelantes e inhibidoras de la
 corrosión.

10 La composición combustible de la invención mitiga
 o resuelve el importante problema de los depósitos formados
 en el carburador de un motor de combustión interna. Cuando
 se emplea una gasolina de la invención en un carburador en
 el que se han producido acumulaciones sustanciales de depó-
 15 sitos debido a operaciones anteriores, lo que constituye un
 severo ensayo de la detergencia del combustible, esta gaso-
 lina es muy eficaz para eliminar cantidades importantes de
 los depósitos previamente formados.

20 El aditivo a base de asparaguina sustituida de la
 invención está representado por la fórmula:



25 donde R y R' representan cada uno un radical hidrocarbilo se-
 cundario o terciario de 7 a 20 átomos de carbono. En una rea

401421

- 3



1 lización más preferida, R y R' representan radicales alqui-
lo secundario o alquileo, iguales o diferentes, contenie
do de 12 a 18 átomos de carbono.

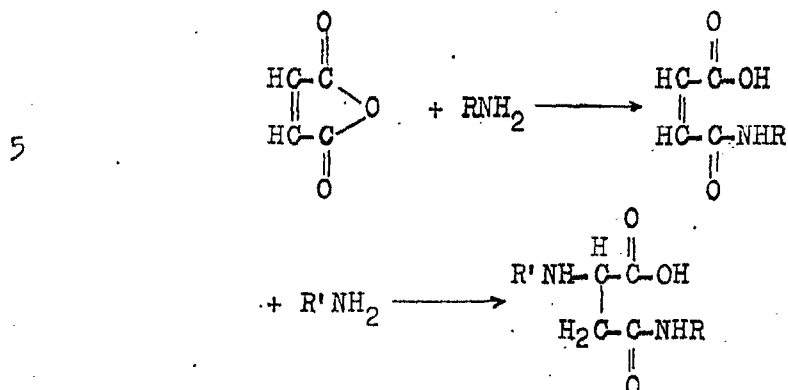
5 Al parecer existe un factor crítico en la estructu
ra de la asparaguina sustituida, especialmente con respecto
a los radicales hidrocarbilo representados por R y R'. Las
asparaguinas que presentan propiedades detergentes del car-
burador son aquéllas en las que R y R' son radicales hidro-
carbilos secundarios o terciarios o radicales alquiles secun-
10 darios o terciarios. Cuando R y R' son radicales hidrocarbilo
primarios, los compuestos son generalmente demasiado inso-
lubles en gasolina para ser eficaces. Cuando R y R' son radi-
cales hidrocarbilos secundarios, los compuestos también po-
seen propiedades anticongelantes e inhibidoras de la corro-
15 sión del carburador. Aunque es conveniente que R y R' sean
el mismo radical hidrocarbilo, algunas veces es ventajoso que
R y R' sean grupos hidrocarbilo diferentes o sean una mezcla
de radicales hidrocarbilos secundarios y terciarios.

20 Los aditivos de esta invención presentan numerosas
ventajas además de las ya citadas. Las asparaguinas seleccio-
nadas en la gasolina son generalmente resistentes a la forma-
ción de jabones cálcicos insolubles, a la formación de preci-
pitados de plomo en presencia de metales emplomados y a la
formación de emulsiones en presencia de agua.

25 Las asparaguinas sustituidas se preparan por reac



1 ción de anhídrido maleico con una amina adecuada, según las
siguientes etapas de reacción:



15 En general, se hace reaccionar un mol de una hidrocar
bilamina secundaria o terciaria adecuada con anhídrido malei
co, a temperatura moderada, preferiblemente disueltos en un
disolvente orgánico como benceno. Después de la fase inicial
de reacción, la mezcla reaccionante se enfría a una tempera
20 tura de unos 50°C o menos y se añade otro mol de la hidrocar
bilamina a la mezcla de reacción. Una vez terminada esta adi
ción, la temperatura de la mezcla de reacción se eleva hasta
el punto de reflujo del disolvente y la mezcla se refluje du
rante un periodo prolongado hasta que la reacción es comple
ta. El rendimiento de la asparaguina sustituida es práctica
mente cuantitativo.

Como ejemplos de asparaguinas sustituidas que son
eficaces en esta invención, podemos citar los siguientes:

25 N,N'-di-alquil secundario (C₁₄-C₁₅) asparaguina
N,N'-di-alquil secundario (C₁₅-C₁₄) asparaguina

401421

- 3



- 1 N,N'-di-alquil secundario (C₁₅-C₂₀) asparaguina
N,N'-di-alquil secundario (C₇-C₉) asparaguina
N-seo-octil-N'-seo-lauril-asparaguina
N-seo-nonil-N'-seo-octadecil-asparaguina
- 5 N,N'-di-alquil terciario (C₁₂) asparaguina
N,N'-di-alquil terciario (C₁₈) asparaguina
N-alquil secundario (C₁₄-C₁₅)-N'-alquil terciario (C₁₂) asparaguina
N-terc-alquil(C₁₂₋₁₄)-N'-terc-alquil(C₁₈₋₂₂) asparaguina.

10 La composición combustible de esta invención comprende una mezcla de hidrocarburos en el intervalo de ebullición de la gasolina, que contiene una pequeña cantidad de la hidrocarbilasparaguina sustituida. En general, el aditivo se emplea en la composición combustible a una concentración que

15 oscila entre 0,0005 a 0,1 % en peso, siendo el intervalo de concentraciones preferido el comprendido entre 0,002 y 0,02% en peso aproximadamente. La composición combustible para motores de esta invención puede contener los aditivos convencionalmente empleados en la gasolina, tales como agentes antide-

20 tonantes, inhibidores de la corrosión, antioxidantes y lubricantes del cilindro superior. Esta composición combustible también puede contener inhibidores de los depósitos sobre las válvulas, como los descritos en la patente estadounidense nº 3.502.451 y esta descripción es incorporada a la presente

25 invención.



1 El siguiente ejemplo ilustra el método de prepara
ción de las asparaguinas sustituidas de esta invención.

EJEMPLO 1

5 A una solución agitada, a suave reflujo, de 98 g
(1,0 moles) de anhídrido maleico en 200 ml de benceno se
añaden lentamente gota a gota 220 g (1,0 moles) de la sec-
alquil(C₁₄-C₁₅)amina. Una vez completada la adición, la so-
lución se enfría a 50°C y se añaden gota a gota otros 220 g
10 (1,0 moles) de la amina en 200 ml de benceno. Completada es
ta adición, la temperatura se eleva y la solución se refluye
durante 5 horas. Después se evapora el disolvente para
dar 535 g de un aceite ambarino viscoso. El rendimiento de
N,N'-di-alkil secundario (C₁₄-C₁₅) asparaguina es cuanti-
tativo.

15	<u>Análisis</u>	<u>Encontrado</u>	<u>Calculado</u>
	N %	5,5	5,2
	TAN	91,2	104
	TBN	105	104
	n _D ²⁰	1,4785	-

20 Cualquier gasolina adecuada para un motor de com-
bustión interna de encendido a chispas puede ser utilizada
en la práctica de esta invención. En general, el combusti-
ble de base está constituido por una mezcla de hidrocarbu-
ros en el intervalo de ebullición de la gasolina, es decir,
25 alrededor de 75° a 450°F (24° a 232°C). Los componentes hi-

401421



1 drocarbonados pueden ser hidrocarburos parafínicos, nafténicos,
aromáticos y olefínicos obtenidos por craqueo térmico o
catalítico o por reformación de los hidrocarburos del petró-
leo. Este combustible de base tendrá generalmente un número
5 de octano de investigación superior a 85 y preferiblemente
superior a 90.

El aditivo asparaguina sustituida de la invención
ha sido probado para determinar su eficacia en un Ensayo de
Detergencia del carburador. Este ensayo se realiza sobre un
10 motor Chevrolet V-8, montado en un banco de pruebas, utilizan-
do un carburador modificado de 4 cilindros. Los dos cilindros
secundarios del carburador están herméticamente cerrados y la
alimentación a cada uno de los cilindros primarios está dis-
puesta de forma que en un cilindro pueda introducirse un combus-
15 tible con aditivo y en el otro un combustible de base. Los ci-
lindros primarios del carburador también están modificados en
el sentido de que disponen de inserciones de aluminio desmon-
tables en la zona de la mariposa de control, con objeto de que
los depósitos formados sobre las inserciones en esta zona pue-
20 dan ser convenientemente pesados.

En el procedimiento proyectado para determinar la
eficacia de un combustible con aditivo en la eliminación de
los depósitos previamente formados en el carburador, el motor
se hace funcionar durante un periodo de tiempo de 24 o 48 ho-
25 ras habitualmente, empleando el combustible de base como ali-



1 mentación de ambos cilindros y circulando los gases que pasan
al cárter desde el motor hasta la entrada de aire del carbura
dor. El peso de los depósitos en ambos manguitos es determi
nado y registrado. Después el motor es ciclado durante 24 ho
5 ras más introduciendo combustible de base en un tambor, com
bustible con aditivo en el otro y no pasando los gases a la
entrada de aire al carburador. Después se retiran las inser
ciones del carburador y se pesan para determinar la diferen
cia entre el comportamiento de los combustibles con aditivo
10 y sin aditivo en la eliminación de los depósitos previamente
formados. Después de haber limpiado las inserciones de alumi
nio, se colocan de nuevo en el carburador y se repite el pro
ceso con los combustibles invertidos en el carburador para re
ducir al mínimo las diferencias en la distribución de combus
15 tible y en la construcción de los cilindros. Se halla el pro
medio de los pesos del depósito en las dos operaciones y la
eficacia del combustible de base y del combustible con aditi
vo para eliminar los depósitos se expresa como porcentaje.

20 El combustible de base empleado en los siguientes
ejemplos es una gasolina premium con un número de octano de
investigación de 100 aproximadamente y conteniendo 3 cc de
plomo tetraetilo por galón (3,78 litros). Esta gasolina está
constituida aproximadamente por 25 % de hidrocarburos aromá
25 ticos, 10 % de hidrocarburos olefinicos y 65 % de hidrocarburo
s parafinicos y hierve en el intervalo comprendido entre

401421 - 31172



1 90° y 360°F aproximadamente (32° y 182°C).

Los resultados del ensayo de detergencia del carburador obtenidos con el combustible de base y los combustibles con aditivo se encuentran en la siguiente tabla. Los combustibles con aditivo contienen el aditivo detergente activo a una concentración de 20 PTB (libras por 1000 barriles de combustible) (9,08 kg/1000 barriles), concentración igual aproximadamente a 0,01 % en peso.

TABLA I

10 Ensayo de detergencia del carburador Chevrolet

Eliminación del depósito

Op.		Depósito acumulado, mg [*]	Depósito eliminado, mg	Eficacia %
1	Combustible de base	32,0	11,2	35
15	2 Combustible de base + 20 PTB de N,N'-di-terc-alquil(C ₁₄ -C ₁₅) asparaguina	28,5	26,6	93

* Acumulado con combustible de base.

20 EJEMPLO 2

Se realiza un ensayo de detergencia de un carburador Chevrolet empleando una gasolina que contiene N,N'-di-terc-alquil(C₁₂) asparaguina como detergente. El combustible de base es similar al empleado en la Tabla I anterior.

25



TABLA II

Ensayo de detergencia del carburador Chevrolet

Op.	Combustible	Eficacia %
1	Combustible de base	41
2	Combustible de base + 30 PTB (13,62 kg/1000 barriles) de N,N'-di-terc-alquil-(C ₁₂) asparaguina*	70

* También se encuentran presentes aditivos convencionales no dispersantes para gasolina.

Este ejemplo ilustra que las asparaguinas sustituidas, en las que los radicales alquilos son radicales alquilos terciarios, son detergentes del carburador altamente eficaces.

La acción de las asparaguinas sustituidas como aditivos contra el calado del motor y anticongelantes fué evaluada en un Ensayo en Banco de Congelación con Carburador de tubo de vidrio, que consiste en un tubo de vidrio que contiene una mariposa de control simulada de forma que el aire saturado de humedad y enfriado procedente de una torre de hielo es impulsado a través del carburador de gasolina de tubo único de vidrio, por succión desde una bomba de vacío. La muestra de gasolina se introduce en un frasco de muestras y se pasa al carburador de vidrio mediante una aguja hipodérmica que habitualmente es de calibre 20. La evaporación de la gasolina en el tubo de vidrio enfría todavía más el aire húmedo y frío, con la consiguiente formación de hielo sobre la maripo

401421



1 sa de control simulada. La formación de hielo sobre la mari-
posa de control produce una diferencia de presión que es re-
gistrada en un manómetro. Los combustibles son clasificados
en función de los segundos requeridos para alcanzar una dife-
5 rencia de presión de 0,9" (22,9 mm) de mercurio. Como la ma-
yoría de los combustibles se calan en un motor en 1 a 4 minu-
tos, el tiempo máximo requerido por una prueba es de 300 se-
gundos. Un registro de 300 segundos indica que no se ha pro-
ducido calado simulado (la diferencia de presión no alcanza
10 los 0,9" (22,9 mm) de mercurio) dentro del periodo de ensayo.
Cada combustible es probado tres veces sucesivas, registrán-
dose el promedio. Si las diferencias entre las distintas ope-
raciones son grandes, el carburador de tubo de vidrio y la ma-
ripasa de control de ensayo se lavan con alcohol y se repiten
15 las pruebas. Una gasolina premium emplomada de grado invernal,
con una presión de vapor Reid de 13 aproximadamente, se cala
en unos 50 a 90 segundos en este ensayo. Los aditivos que
aumentan el tiempo de calado hasta más de 200 segundos son
eficaces aditivos contra el calado y anticongelantes.

20 La siguiente tabla contiene los resultados del efec-
to anticongelante sobre el carburador de los derivados alquí-
licos secundarios de asparaguina de esta invención, en compe-
ración con algunas asparaguinas ineficaces. Los aditivos se
emplearon a una concentración de 20 PTB (libras por 1000 ba-
25 rriles de combustible) (9,08 kg/1000 barriles).

401421 - 3



TABLA III

ENSAYO ANTICONGELANTE

<u>Composición combustible</u>	<u>Segundos hasta 0,9" (22,9 mm) de mercurio en el tubo múltiple de vacío</u>
1. Combustible de base	72
2. Combustible de base + N,N'-di-seo-alquil(C ₁₀ -C ₁₄) asparaguina	217
3. Combustible de base + N,N'-di-seo-alquil(C ₁₄ -C ₁₅) asparaguina	248
4. Combustible de base + N,N'-di-tero-alquil(C ₁₂) asparaguina	133
5. Combustible de base + N,N'-di-tero-alquil(C ₁₈ -C ₂₂) asparaguina	74

Las propiedades de inhibición de la herrumbre de las composiciones de combustible que contienen los derivados alquílicos secundarios de la invención fueron determinadas en el Ensayo de Herrumbre en Tubería Colonial. Este ensayo es una modificación del Ensayo de Herrumbre ASTM D-665-60 Procedimiento A. En el Ensayo de Herrumbre en Tubería Colonial, una mangueta de acero es pulida con un paño de esmeril fino no impermeable. La mangueta se sumerge en una mezcla que contiene 300 cc de combustible y 30 cc de agua destilada y se hace girar a 100°F (38°C) durante 3,5 horas. Después se clasifica visualmente la mangueta para determinar la cantidad de herrumbre formada. Un resultado

401421 -



1 que puede pasar es un promedio de menos de 5 % de herrumbre.

Los resultados de este ensayo se encuentran en la Tabla IV. Los aditivos se emplearon a una concentración de 20 libras/1000 barriles de combustible (9,08 kg/1000 barriles).

5

TABLA IV

Ensayo de herrumbre en tubería colonial

<u>Composición del combustible</u>	<u>Porcentaje de herrumbre</u>
1. Combustible de base	90, 100
2. N,N'-di-seo-alquil(C ₁₀ -C ₁₄) asparaguina	trazas, trazas
10 3. N,N'-di-seo-alquil(C ₁₄ -C ₁₅) asparaguina	trazas, 5-10
4. N,N'-di-seo-alquil(C ₁₅ -C ₂₀) asparaguina	trazas, 5
5. N,N'-di-seo-alquil(C ₁₁ -C ₁₅) asparaguina	5, 0
15 6. N,N'-di-seo-alquil(C ₇ -C ₉) as- paraguina	0, 0
7. N,N'-di-terc-alquil(C ₁₂) aspa- raguina	100, 80
8. N,N'-di-terc-alquil(C ₁₈ -C ₂₂) asparaguina	80, 80

20

El ensayo anterior muestra la notable eficacia de los derivados alquílicos secundarios de la invención en sus propiedades inhibitoras de la herrumbre en contraste con materiales afines que son ineficaces para este fin.

25

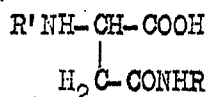


REIVINDICACIONES

1

1. Un método de preparación de una composición combustible para motores que consiste en combinar una mezcla de hidrocarburos en el intervalo de ebullición de la gasolina con alrededor de 0,0005 a 0,1 % en peso de una asparaguina sustituida de fórmula:

5



10

donde R y R' representan cada uno de ellos un radical hidrocarbilo secundario o terciario, conteniendo de 7 a 20 átomos de carbono aproximadamente.

2. Un método según la Reivindicación 1, en el que R y R' representan radicales hidrocarbilos secundarios.

15

3. Un método según la Reivindicación 1, en el que R y R' representan radicales hidrocarbilos terciarios.

4. Un método según la Reivindicación 1, en el que R y R' representan radicales hidrocarbilos secundarios y terciarios mezclados.

20

5. Un método según la Reivindicación 1, en el que R y R' representan radicales alquilo secundarios conteniendo de 12 a 18 átomos de carbono.

6. Un método según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la mezcla de hidrocarburos tiene un número de octano de investigación superior a 85.

25

7. Un método según cualquiera de las precedentes

401421



1 reivindicaciones, en el que la composición contiene alrededor de 0,002 a 0,02% en peso de dicha asparaguina.

5 8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN METODO DE PREPARACION DE UNA COMPOSICION COMBUSTIBLE PARA MOTORES.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanografiadas.

10

Madrid, 3 de Abril de 1.972

BERNARDO UNGRIA

P.P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Bernardo Ungria', written over the printed name and initials.

15

20

25

A circular handwritten mark or signature at the bottom left of the page, possibly a stylized 'B' or a similar symbol.