

42 17 60

-5 EN



P.- 56.001

US. Nrs.
318.063 y 318.064

Int. Cl. C10L

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de CHEVRON RESEARCH COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 100 West Tenth Street, Wilmington,
Delaware, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA MEZCLA DE
HIDROCARBILAMINAS DE ALTO Y DE BAJO PESO MO-
LECULAR"

(Clase Internacional C07c)



ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención.

5 A los combustibles de hidrocarburos les son inherentes numerosas sustancias formadoras de depósitos, o deposiciones. Cuando se usan en motores de combustión interna, estas sustancias tienden a formar depósitos sobre áreas limitadas del motor que se poren en contacto con el combustible, o alrededor de las mismas. 10 Los áreas típicas que sufren corrientemente la formación de depósitos incluyen las mariposas de entrada al carburador, los colectores de admisión y los difusores, las válvulas de admisión del motor, etc.

15 Los depósitos perjudican el funcionamiento del vehículo. Por ejemplo, los depósitos sobre los colectores de admisión y los difusores aumentan la proporción de combustible a aire de la mezcla gaseosa que entra en la cámara de combustión, aumentando con ello la cantidad de hidrocarburo sin quemar y de monóxido 20 de carbono descargado de la cámara. La alta proporción de combustible a aire reduce también la autonomía que puede lograrse del vehículo.

25 Los depósitos sobre las válvulas de admisión, por otro lado, cuando se hacen suficientemente pesados, limitan el flujo de mezcla gaseosa que entra en la cá-



mara de combustión. Esta limitación empobrece al motor en aire y combustible, y causa una pérdida de potencia. Los depósitos sobre las válvulas aumentan también la probabilidad de un fallo de las válvulas porque se queman y hacen un asiento inadecuado. Además, estos depósitos pueden deshacerse y entrar en la cámara de combustión, causando posiblemente un deterioro mecánico al pistón, a los segmentos, la culata del motor, etc.

La formación de estos depósitos puede inhibirse, y pueden eliminarse una vez formados, incorporando un detergente activo en el combustible. Corrientemente se dispone de numerosos detergentes para combustibles, y muchos se emplean comercialmente en los combustibles nacionales. Aunque estos detergentes actúan en grado variable en la limpieza de la admisión y los difusores del carburador, o manteniendo las válvulas de admisión con depósitos poco importantes, o limpiando otras áreas, tales como la válvula PCV, etc., sólo se dispone de pocos detergentes que limpien y mantengan eficientemente limpias todas las áreas de contacto. Aquellos detergentes que tienen esta propiedad se denominan en adelante detergentes de acción general. Aquellos pocos detergentes de acción general disponibles tienen que emplearse en concentraciones relativamente altas para mantener su eficacia. El empleo de estas elevadas concentraciones



nes tiene el inconveniente de unos costes elevados, y reduce las propiedades de tolerancia al agua del combustible.

5 Además de tener propiedades detergentes de acción general, una ventaja adicional de los detergentes para combustibles es que tienen propiedades dispersantes. En el funcionamiento de un motor de combustión interna, una pequeña cantidad de los aditivos del combustible se abre paso inevitablemente al cárter y se mezcla con el aceite del mismo. La presencia continuada de pequeñas proporciones de dispersantes en el aceite del cárter aumenta la capacidad del aceite para mantener dispersados los lodos y similares. Así pues, desarrollando un aditivo que tenga un poder detergente y dispersante de acción general, las piezas del motor que se ponen en contacto con el combustible pueden mantenerse limpias de modo efectivo, y, al mismo tiempo, las piezas del motor a las que llega el aceite del cárter pueden mantenerse con unos depósitos reducidos de lodos e incrustaciones.

10

15

20

 Recientemente se ha desarrollado una clase de aditivos para combustibles que muestra una excelente capacidad detergente de acción general y una buena acción dispersante. Esta clase de aditivos detergentes dispersantes se conoce comúnmente como polibutenoaminas.

25



Las varias patentes que describen la preparación y uso de polibutenoaminas ilustrativas comprenden las Patentes de los EE.UU. Nos. 3.438.757; 3.565.804; 3.574.576 y 3.671.511. Las polibutenoaminas descritas en estas
5 patentes muestran notables propiedades detergentes-dispersantes de acción general, y su empleo ha aumentado considerablemente la eficiencia de funcionamiento y ha reducido el mantenimiento de los vehículos que funcionan con combustibles que contienen el aditivo.

10 Un problema que presenta el uso de las polibutenoaminas es su aspecto económico perjudicial. Los aditivos se emplean normalmente a una concentración de entre 250 y 400 partes por millón para obtener los mejores resultados. Aunque estas concentraciones son relativamente bajas, el uso de los aditivos en combustibles
15 de gasolina, que se venden en cantidades enormes con bajo beneficio, causa un importante gravamen a los suministradores de combustibles de petróleo. Así pues, una reducción de la concentración efectiva del aditivo del orden de 150 a 250 partes por millón permitiría un
20 considerable ahorro económico.

Por lo tanto, es un objeto de esta invención proporcionar un aditivo para combustibles que tiene propiedades detergentes de acción general.

25 Un objeto adicional de esta invención es proporcionar



un aditivo para combustibles que tiene propiedades detergentes y dispersantes de acción general.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un combustible que contiene bajas concentraciones de un aditivo detergente-dispersante, y que tiene propiedades detergentes y dispersantes de acción general.

Un objeto adicional de esta invención es proporcionar un combustible que contiene un detergente de acción general, que puede emplearse a bajas concentraciones, sin que ello signifique una pérdida de detergencia en comparación con los detergentes convencionales.

Otro objeto adicional de esta invención es proporcionar un método para preparar un combustible que tiene propiedades detergentes y dispersantes de acción general.

De la siguiente descripción de la invención y de las reivindicaciones anexas se deducirán otros objetos de esta invención.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se ha descubierto en la invención que pueden realizarse los objetos antes citados, y las ventajas consiguientes, incorporando en un combustible un aditivo que comprende una mezcla de hidrocarbólaminas de



alto y bajo peso molecular. Las hidrocarbilaminas de
alto peso molecular contienen al menos un grupo hidro-
carbilo que tiene un peso molecular comprendido entre
aproximadamente 1900 y 5000. Estas aminas pueden prepa-
5 rarse convenientemente haciendo reaccionar un halogenu-
ro de hidrocarbilo que tiene un peso molecular de entre
aproximadamente 1900 y 5000, con una mono- o poliamina
que tiene de 1 a 10 nitrógenos amínicos y de 2 a 40 áto-
mos de carbono, con una proporción atómica de carbono
a nitrógeno de entre aproximadamente 1 y 10:1. Las hi-
10 drocarbilaminas de bajo peso molecular contienen al me-
nos un grupo hidrocarbilo que tiene un peso molecular
comprendido entre 300 y 600. Estas aminas pueden prepa-
rarse haciendo reaccionar un halogenuro de hidrocarbilo
15 lo que tiene un peso molecular de entre aproximadamen-
te 300 y 600, con una mono- o poliamina que tiene de
1 a 10 nitrógenos amínicos y de 2 a 40 átomos de car-
bono, con una proporción atómica de carbono a nitróge-
no comprendida entre aproximadamente 1 y 10:1. La pro-
20 porción en peso de hidrocarbilaminas de bajo peso mo-
lecular a hidrocarbilaminas de alto peso molecular de-
be mantenerse entre aproximadamente 0,5 a 5:1, aunque
se prefiere una relación de 1 a 3:1.

Aunque no se ha comprendido completamente el
25 mecanismo exacto por el que la combinación de hidrocar-



bilaminas de alto y bajo peso molecular determinan un superior poder detergente y dispersante de acción general, se ha encontrado en la invención que la combinación particular muestra sustancialmente las mismas excelentes propiedades de detergencia que los detergentes de polibuteno-amina de la técnica anterior, a una concentración sustancialmente más baja. En algunas áreas, la combinación de la presente invención excede en detergencia a los materiales de la técnica anterior, aunque se emplee a concentraciones inferiores. Así pues, la presente invención constituye un avance en el campo de los aditivos para combustibles de automóviles, y representa importantes ventajas económicas.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La composición combustible de esta invención contiene una mezcla de hidrocarbilo(mono o poli-)aminas de alto y bajo peso molecular, o combinaciones de las mismas. En lo que se refiere a la invención, el hidrocarbilo es un radical orgánico monovalente compuesto esencialmente, pero no totalmente de modo particular, de hidrógeno y carbono, y puede ser aromático, alifático o alicíclico o combinaciones de estos, por ej. aralcohilo, alcohilo, alcohilarilo, cicloalcohilo, etc, y puede ser saturado o etilénicamente insaturado. Los hi



drocarbilos preferidos son alifáticos. En general, aunque no necesariamente, las aminas de alto y bajo peso molecular tienen la misma estructura general.

5 Tanto la hidrocarbilamina de alto peso molecular como la de bajo peso molecular pueden prepararse convenientemente haciendo reaccionar (1) un halogenuro de hidrocarbilo que tiene de 1 a 5 átomos de halógeno, y menos del 10 por ciento de los puntos disponibles están sustituidos con un átomo de halógeno, con (2) una mono- o poliamina que tiene de 1 a 10 nitrógenos amínicos con al menos 1 grupo amínico primario y secundario, y que tiene de 2 a 40 átomos de carbono, con una proporción de carbono a nitrógeno de entre aproximadamente 1 a 10:1. La proporción en peso de hidrocarbilamina de bajo peso molecular a hidrocarbilamina de alto peso molecular en la mezcla estará comprendida en general entre 0,5 y 5:1, y preferiblemente entre 0,75 y 3:1, y más preferiblemente entre 1 y 3:1.

15 Los halogenuros de hidrocarbilo de alto peso molecular pueden prepararse por numerosos procedimientos disponibles comercialmente. En una realización preferida, el resto de hidrocarbilo puede prepararse por



polimerización iónica o de radicales libres de monoolefinas de C_2 a C_6 (cuando se emplea etileno tiene que copolimerizarse con otra olefina superior), hasta formar un polímero de olefina que tiene un peso molecular promedio en número de 1.900 a 5.000, y preferiblemente de 2.500 a 4.400, y más preferiblemente de 2.600 a 3.800. Los ejemplos de olefinas que pueden polimerizarse incluyen el etileno, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno 4-metil-1-penteno, etc, y preferiblemente propileno e isobutileno.

El polímero de olefina ha de tener, en promedio, al menos una ramificación por cada 6 átomos de carbono de la cadena, y preferiblemente al menos una ramificación por cada 4 átomos de carbono. Las olefinas preferidas (propileno e isobutileno) tienen de 0,5 a 1 ramificación por átomo de carbono a lo largo de la cadena de hidrocarburo.

Aunque se prefiere halogenar los polímeros de olefinas, se admite que los halogenuros de hidrocarburo de alto peso molecular pueden prepararse halogenando fracciones de aceites lubricantes, ceras de parafinas, etc.

El halógeno puede introducirse en la molécula de hidrocarburo por diversos medios conocidos en la técnica. Del modo más sencillo, pueden introducirse clo



ro o bromo (halógenos de número atómico 17-35) por halogenación del hidrocarburo catalizada por radicales libres, o por adición iónica a la insaturación olefínica. Pueden usarse diversos catalizadores de radicales libres, tales como peróxidos, compuestos azoicos, bromo, yodo, así como luz. Un ejemplo de los catalizadores iónicos es el cloruro férrico. Los métodos de halogenación son muy conocidos en la técnica, y no requieren aquí ningún ejemplo ni ilustración más amplia.

La cantidad de halógeno introducido depende del hidrocarburo particular usado, de la proporción de amina que se desea introducir en la molécula, de la alcoholamina particular empleada, y del halógeno usado. No obstante, la cantidad de halógeno introducido estará en general en el intervalo de desde aproximadamente 1 a 5 átomos de halógeno por molécula, según la reactividad del halogenuro resultante. En tanto por ciento en peso, la cantidad de halogenuro estará comprendida generalmente entre aproximadamente 1 y 25, y más usualmente entre aproximadamente 1 y 10.

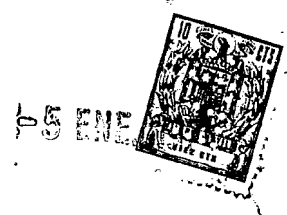
Los halogenuros de hidrocarbilo de bajo peso molecular pueden prepararse por el mismo procedimiento descrito anteriormente para los halogenuros de hidrocarbilo de alto peso molecular. Sin embargo, la polimerización se efectúa hasta que se obtiene un polímero de



olefina que tiene un peso molecular promedio en número de 300 a 600, y preferiblemente de 300 a 550, y más preferiblemente de 330 a 530. La cantidad de halógeno introducido en el polímero de olefina variará normalmente entre 1 y 2 átomos de halógeno por molécula. En una realización alternativa, los hidrocarburos de bajo peso molecular pueden prepararse por craqueo de hidrocarburos de alto peso molecular. Los halogenuros de hidrocarbilo de alto y de bajo peso molecular pueden prepararse simultáneamente en el mismo medio de reacción, o bien por separado, y ser reunidos después para formar una mezcla. Este aspecto no es crítico para la práctica de esta invención, y se dispone de numerosos procedimientos alternativos evidentes para formar la mezcla, como se reivindica más adelante.

Componente de mono o poliamina

El componente de mono o poliamina forma parte de una amplia clase de aminas que tienen de 1 a 10 nitrógenos amínicos y de 2 a 40 átomos de carbono, con una proporción de carbono a nitrógeno de entre aproximadamente 1 y 10:1. En la mayoría de los casos, el componente de amina no es un sólo producto puro, sino más bien una mezcla de compuestos que tienen una cantidad principal de la amina indicada. Para las poliaminas más



complicadas, las composiciones serán una mezcla de ami
nas que tiene como producto principal el compuesto in-
dicado en la composición media, y que tiene pequeñas
cantidades de compuestos análogos de composición relati-
vamente próxima a los compuestos predominantes.

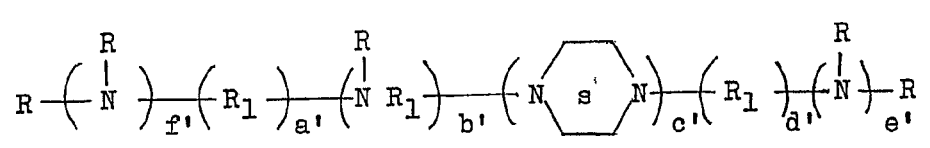
5

Ha de advertirse que aunque se hace referen-
cia a la mezcla de esta invención como hidrocarbilo-ami
nas, esto no significa que estas aminas estén hechas
sólo de carbono, hidrógeno y nitrógeno amínico. Los
compuestos pueden contener, por ejemplo, pequeñas can
tidades de oxígeno, azufre, nitrógeno no amínico, etc.,
y pueden comprender pequeñas cantidades de halógeno.

10

Los componentes de mono y poliamina preferi-
dos tendrán la siguiente fórmula química generalizada.

15



20

donde R es el mismo o diferente constituyente, selec-
cionado del grupo de hidrógeno, hidrocarbilo o
hidrocarbilo que tiene de 1 a 10 átomos de car-
bono, y preferiblemente alifático que tiene de
1 a 6 átomos de carbono, incluyendo los deriva-
dos monoceto, mononitro, monohidroxi, de hidro-

25



carbonilo, alcoxi o alcoholenoxi y preferiblemente el derivado de monohidroxi o polialcoholenoxi, y al menos uno de dichos grupos R es hidrógeno.

5 R_1 es el mismo o diferente alcoholeno, o alcoholeno sustituido por hidroxilo, que tiene de 2^a a 6 átomos de carbono, y preferiblemente de 2^a a 3 átomos de carbono;

10 a' es un número entero de 0 a 1, y preferiblemente 1;

b' es un número entero de 0 a 4, y preferiblemente de 0 a 2;

c' es un número entero de 0 a 1, y preferiblemente 0;

15 d' es un número entero de 0 a 1, y preferiblemente 1;

e' es un número entero de 0 a 1, y preferiblemente 1; y

20 f' es un número entero de 0 a 1, e igual a 1 cuando c' es 0.

Tal como se emplea en la invención, la expresión "el mismo o diferente" significa que puede emplearse un grupo del mismo tipo o diferente.

25 Los grupos R ilustrativos comprenden los alcoholos tales como el metilo, etilo, propilo, butilo,



isobutilo, pentilo, hexilo, octilo, etc., alquénilos
tales como propenilo, isobutenilo, hexenilo, octénilo,
etc., hidroxialcoholes tales como 2-hidroxiétilo,
3-hidroxiétilo, hidroxiiisopropilo 4-hidroxiétilo,
5 8-hidroxiétilo, etc.; cetóalcoholes tales como 2-cetó-
étilo, 6-cetóétilo, etc., alcoxi- y alcohólenoxi-
-alcoholes, tales como etoxiétilo, etoxiétilo, propó-
xiétilo, propóxiétilo, diétilénoxieétilo, triétiléno-
xiétilo, tetraétilénoxieétilo, diétilénoxihéxilo, dié-
10 tilénoxioétilo, etc., acetilos tales como propionilo,
etc. Los grupos R preferidos son hidrógeno, alcoholes
de C₁ a C₆ e hidroxialcoholes de C₁ a C₆.

Los grupos R₁ ilustrativos son el etileno,
1,2-propileno, 2,2-dimetilpropileno, trimetileno, te-
15 trametileno, hexametileno, etc. Los grupos alcohóleno
preferidos son el etileno y el trimetileno.

Como ya se ha indicado, en muchos casos no
se usará un único compuesto como reaccionante en la pre-
paración de las composiciones de esta invención. Es
20 decir, se usarán mezclas en las que predominan uno o
dos compuestos, con la composición o el peso molecu-
lar medios indicados. Por ejemplo, la tetraétilénpenta-
mina preparada por polimerización de aziridina o por
reacción de dicloroétileno y amoníaco tiene simultánea-
25 mente miembros de amina inferiores y superiores, por



ejemplo trietilentetramina, piperazinas sustituidas y pentaetilenhexamina, pero la composición es principalmente tetraetilen-pentamina, y la fórmula empírica de la composición total se acerca mucho a la de la tetra etilen-pentamina.

5

Las hidrocarbaminas de alto y bajo peso molecular se preparan fácilmente combinando los halogenuros de hidrocarbilo de alto y bajo peso molecular con la mono- o poliamina deseada, en las proporciones molares adecuadas. Los dos reaccionantes de hidrocarbamina pueden hacerse reaccionar simultáneamente con el co-reaccionante de amina en el mismo medio de reacción, o, alternativamente, cada uno de ellos puede hacerse reaccionar con una amina en un medio de reacción distinto, y reunirse después para formar la mezcla de esta invención.

10

15

La reacción o reacciones pueden efectuarse con o sin presencia de un disolvente de reacción. Generalmente se emplea un disolvente de reacción siempre que sea necesario para reducir la viscosidad del producto de reacción. Estos disolventes han de ser estables, e inertes frente a los reaccionantes y al producto de reacción. Los disolventes preferidos incluyen los hidrocarburos alifáticos o aromáticos. Pueden usarse alcoholes alifáticos sólo o en combinación con otro di-

20

25



solvente inerte.

La reacción puede efectuarse a temperatura ambiente (20°C), pero se prefieren temperaturas elevadas. Usualmente, las temperaturas están en el intervalo de desde aproximadamente 100° a 225°C. Según la temperatura de la reacción, el halógeno particular usado, las proporciones molares y la amina particular, así como las concentraciones de reaccionantes, el tiempo puede variar de 1 a 24 horas., y más usualmente de aproximadamente 2 a 10 horas. Los tiempos mucho mayores de 10 horas no aumentan el rendimiento de modo particular, y pueden causar una degradación indeseable. Por lo tanto, se prefiere limitar el tiempo de reacción a menos de 10 horas.

La proporción molar de los halogenuros de hidrocarbilo a amina está en general en el intervalo de desde aproximadamente 0,2 a 20 moles de amina por mol de halogenuro de hidrocarbilo, y más usualmente de 0,5 a 10 moles de amina por mol de halogenuro de hidrocarbilo. La proporción molar dependerá de la cantidad de halógeno presente en el halogenuro de hidrocarbilo, del halógeno particular, y de la proporción deseada de hidrocarburo a amina. Si se desea suprimir completamente la sustitución múltiple de las alcoholen-poliaminas, se emplearán grandes excesos molares de la amina.

-5 ENE.



5 No son perjudiciales pequeñas cantidades de halógeno residual en la composición final. En general, el halógeno residual, como halógeno fijado, está en el intervalo de 0 a 10 por ciento en peso de la composición. Puede haber presentes pequeñas cantidades de halógeno en forma de la sal de halogenohidrato de las alcohilenpoliaminas sustituidas por hidrocarburos.

10 Una vez llevada a cabo la reacción durante un período de tiempo suficiente, la mezcla de reacción puede someterse a extracción con un medio de hidrocarburo, para extraer del producto cualquier sal de amina de bajo peso molecular que se haya formado, y cualquier alcohilenpoliamina sin reaccionar. El producto puede aislarse después por evaporación del disolvente. Puede 15 efectuarse, según se desee, una posterior separación de los halogenuros de hidrocarbilo y aminas que no han reaccionado, o una purificación.

20 Según la aplicación particular de la composición de esta invención, la reacción puede efectuarse en el medio en que se va a emplear finalmente, y el producto puede formarse a concentraciones que den un concentrado de la composición detergente. Así pues, la mezcla final puede estar en una forma que se usará después directamente para su mezcla con combustibles.

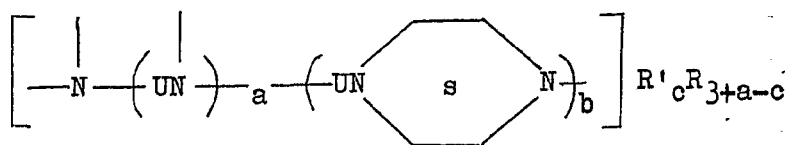
25 En la Patente de los EE.UU. Nº 3.671.511 se



5 describe con más detalle un procedimiento para preparar las hidrocarbilaminas. Este procedimiento puede emplearse para preparar la mezcla de hidrocarbilaminas de esta invención, y la descripción se incorpora aquí como referencia.

Las hidrocarbilaminas de alto y de bajo peso molecular preferidas, aunque no todas, que tienen aplicación en esta invención, pueden representarse de modo general por la fórmula general siguiente:

10



15 en la que U es un alcoholeno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, habiendo al menos 2 átomos de carbono entre los átomos de nitrógeno, y preferiblemente de 2 a 3 átomos de carbono;
 a es un número entero de 0 a 5, y preferiblemente
 20 mente de 0 a 4;
 b es un número entero de 0 a 1, y preferiblemente 0 cuando a es mayor de 0; a + 2b es igual a un número entero entre 0 y 5;
 c es un número entero de 1 a 4, estando en
 25 el intervalo de aproximadamente 1 a 3 para la

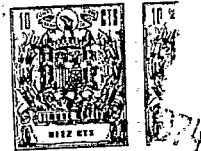


5 ENE. 1974

composición media, y habiendo en promedio me-
nos grupos R' que átomos de nitrógeno;

R es el mismo o diferente constituyente selec-
cionado de hidrógeno o un hidrocarbilo de C₁
a C₁₀, o bien su derivado monoceto, mononitro,
monohidroxi, alcoholenoxi o alcoxi; y R' es
un radical de hidrocarburo de cadena alifáti-
ca ramificada derivado de la polimerización
de olefinas de 2 a 6 átomos de carbono, y más
preferiblemente de propileno e isobutileno,
y que tiene un peso molecular medio en el in-
tervalo de 1.900 a 5.000 para el componente
de alto peso molecular, y de 300 a 600 para
el componente de bajo peso molecular.

Son compuestos ilustrativos comprendidos en
la fórmula anterior los siguientes: N-poliisobuteniletilen-
diamina, N-polipropeniletilendiamina, N-poli(1-butenil)-
etilendiamina, N-(copolímero alternante de etileno e
isobutileno)etilendiamina (los copolímeros alternantes
de etileno e isobutileno pueden obtenerse por polimeri-
zación catiónica de 4-metil-penteno-1), N-polipropenil-
-2-aminoetilpiperazina, N-poliisobutenil-2-aminoetilpi-
perazina, N-polipropenildietilentriamina, N-poliisobu-
tenildietilentriamina, N-poli(1-pentetil)dietilentriami-
na, N-polipropeniltrimetilendiamina, N-poliisobutenil-



c es un número entero en el intervalo de 1 a 3, habiendo en promedio menos grupos R que átomos de nitrógeno;

f es un número entero de 2 a 3;

5 R es el mismo o diferente constituyente seleccionado de entre hidrógeno o un hidrocarbilo de C_1 a C_{10} , o su derivado monoceto, mononitro, monohidroxi, alcohilenoxi o alcoxi; y

10 R' es un radical de hidrocarburo alifático de cadena ramificada, bien con insaturación alifática, por ejemplo olefínica, o exente de la misma, y con un peso molecular medio de 1.900 a 5.000 para el componente de alto peso molecular, y de 300 a aproximadamente 600 de peso molecular medio para el componente de bajo peso molecular.

15 Las fórmulas anteriores representan versiones generales y simplificadas de las hidrocarbilaminas preferidas que pueden emplearse en la práctica de la presente invención. Se admitirá que puede haber presentes en pequeñas cantidades numerosas hidrocarbilaminas de alto y de bajo peso molecular no definidas por las fórmulas anteriores. Así pues, aunque las fórmulas anteriores definen hidrocarbilaminas preferidas en cantidades principales, no ha de interpretarse que excluyen canti-



dades pequeñas de otros componentes.

La mezcla de hidrocarbilaminas se emplea generalmente en un combustible de destilado de hidrocarburo. La proporción adecuada de aditivo necesaria para conseguir el poder detergente y dispersante deseados varía según el tipo de combustible empleado, la presencia de otros detergentes, dispersantes y otros aditivos, etc. Sin embargo, en general se necesitan de 150 a 300 partes por millón en peso, y preferiblemente de 150 a 250 ppm, y más preferiblemente de 175 a 250 ppm, de mezcla de hidrocarbilaminas por parte de combustible base, para alcanzar los mejores resultados. Cuando hay presentes otros detergentes se requiere una proporción menor de mezcla de hidrocarbilamina, hasta un mínimo de 50 partes por millón. Cuando hay presentes otras hidrocarbilaminas en la composición de combustible, estas aminas se incluyen para calcular la proporción crítica de aminas de alto y de bajo peso molecular.

El aditivo detergente puede formularse en forma de concentrado, usando un disolvente orgánico olefínico, estable e inerte, que hierve en el intervalo de aproximadamente 66°C a 204°C. Preferiblemente, se usa un disolvente de hidrocarburo/alifático o aromático, tal como benceno, tolueno, xileno, o compuestos aromáticos de superior punto de ebullición, o diluyentes



aromáticos. También son adecuados, para su uso con el aditivo detergente, los alcoholes alifáticos de aproximadamente 3 a 8 átomos de carbono, tales como isopropanol, isobutilcarbinol, n-butanol, y similares, en combinación con disolventes de hidrocarburo. En el concentrado, la cantidad de aditivo será, ordinariamente, al menos del 10 por ciento en peso, y en general no excede del 70 por ciento en peso, y preferiblemente es de 20 a 60 por ciento en peso.

5
10 En los combustibles de gasolina pueden incluirse también otros aditivos de combustibles, tales como agentes antidetonantes, por ejemplo tetrametilplomo o tetraetilplomo, u otros dispersantes, tales como diversas succinimidas sustituidas, etc. También pueden incluirse los fijadores de plomo, tales como los halogenuros de arilo, por ejemplo diclorobenceno, o los halogenuros de alcohol, por ejemplo el dibromuro de etileno. Además puede haber presentes antioxidantes.

15
20 Un aditivo particularmente útil es un aceite portador soluble en el combustible. Los ejemplos de aceites portadores incluyen el aceite lubricante mineral no volátil, por ejemplo aceite de pulverización de petróleo que tiene una viscosidad, a 37,8°C, de 1.000 a 2.000 SUS. Otros aceites portadores que pueden emplear



se comprenden los aceites lubricantes de alta viscosidad, o los aceites de destilados de parafina refinados por medio de disolventes, que tienen un índice de viscosidad de 80 a 100, poliolefinas tales como el poliisobuteno, polipropileno, etc., polioles y poliaminas polialcoxilados, tales como los Pluronic y Tetronics comercializados por Wyandotte Chemical Corporation. Se cree que estos aceites actúan, cuando se usan, como soporte del detergente, y ayudan a eliminar los depósitos y a retardar su formación. Se emplean en proporciones de desde aproximadamente 0,05 a 0,5 por ciento en volumen, con respecto a la composición final de gasolina.

La mezcla de hidrocarbólaminas de alto y bajo peso molecular puede usarse también como dispersante y detergente en aceites lubricantes. Los aceites lubricantes que pueden emplearse incluyen una amplia variedad de aceites naturales y sintéticos, tales como los de base nafténica, base parafínica, y los aceites lubricantes de base mixta. Los aceites tienen en general una viscosidad de 35 a 50.000 SUS a 37,8°C.

Los ejemplos siguientes se presentan para ilustrar realizaciones específicas de la práctica de esta invención, y no han de interpretarse como limitaciones del objeto de la invención.

25

-5 ENZ.



EJEMPLO 1

5 Se prepara un halogenuro de hidrocarbilo de bajo peso molecular introduciendo en un recipiente 1.526 gramos de poliisobutileno que tiene un peso molecular promedio en número de 530, disuelto en 205 ml. de benceno. Se agita la mezcla, y se introduce cloro a una velocidad de aproximadamente 330 ml. por minuto. La temperatura del medio de reacción se mantiene a 72°C. Una vez que la mezcla de reacción ha absorbido 137 gramos de cloro se finaliza la introducción de cloro, se extrae el disolvente de benceno por destilación a vacío, y el poliisobutileno clorado se aísla y se analiza. El análisis revela aproximadamente un 8,19 por ciento en peso de cloro.

10

15

EJEMPLO 2

20 Se prepara un halogenuro de hidrocarbilo de alto peso molecular, introduciendo en un recipiente 5.000 gramos de poliisobutileno que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2.700, disuelto en 2.300 gramos de benceno. Se agita la mezcla, y se introduce cloro a una velocidad de aproximadamente 525 ml. por minuto. La temperatura del medio

25

25 ENE.



de reacción se mantiene en aproximadamente 70°C. Al ca-
bo de aproximadamente 300 minutos se termina la reac-
ción, se extrae el disolvente de benceno por destila-
ción a vacío, y el poliisobutileno clorado se aísla y
5 se analiza. El análisis revela aproximadamente 2,55
por ciento en peso de cloro.

EJEMPLO 3

10 Se prepara una hidrocarbílamina de alto pe-
so molecular introduciendo en un recipiente de reacción
2.000 gramos de una disolución del poliisobutileno clo-
rado en benceno al 69% en peso, preparado por el mé-
todo del Ejemplo 2, y 345 gramos de etilendiamina. La
15 mezcla se calienta después a reflujo a una temperatu-
ra de 80°C, y se deja que el benceno destile como ca-
bezas. Después, la mezcla se calienta a 150°C durante
2 horas. El producto crudo pesa 1.670 gramos. El pro-
ducto se lava después añadiendo 1.670 gramos de xileno
20 y 417 gramos de n-butanol, se calienta a reflujo, y se
añaden 845 gramos de una disolución acuosa de hidróxi-
do de sodio al 3% en peso. La mezcla se calienta y se
agita durante 5 minutos a reflujo, y después se deja
que se separen las fases. Se recupera la fase orgánica,
25 y se lava dos veces con 845 gramos de una disolución



acuosa de n-butanol al 3% en peso. Todos los disolven-
 tes se eliminan por destilación a vacío, y se analiza
 el producto. Un análisis elemental del producto reve-
 la 0,79% en peso de nitrógeno, y una conversión de
 5 76% en peso de producto activo.

EJEMPLO 4

Se prepara una hidrocarbilamina de bajo pe-
 10 so molecular, introduciendo en un recipiente de reac-
 ción 1.000 gramos de una disolución del poliisobutile
 no clorado al 88% en peso en benceno, preparado por
 el método del Ejemplo 1, y 540 gramos de etilendiami-
 na. La mezcla se calienta después a una temperatura
 15 de 150°C, dejando que el benceno y la etilendiamina
 en exceso destilen como cabezas. La temperatura se man-
 tiene a 150°C durante 2 horas. El producto crudo resul-
 tante se lava por el procedimiento descrito en el Ejem-
 plo 3 anterior. Los materiales volátiles se arrastran
 20 de la mezcla por destilación a vacío. Un análisis ele-
 mental del producto revela que hay 3,92% en peso de ni-
 trógeno, y una conversión de 87,5%

25



EJEMPLO 5

La efectividad de la mezcla de hidrocarbilara-
nas de alto y bajo peso molecular para reducir los de-
5 pósitos perjudiciales en las válvulas del motor se ilus-
tra por medio de este ensayo ASTM/CFR de motor de un
sólo cilindro. En la realización de los ensayos se usó
un motor monocilíndrico Waukesha CFR. El experimento
se efectúa durante 10 horas, y al cabo de este tiempo
10 se saca la válvula de admisión, se lava con hexano y
se pesa. Los depósitos se quitan con un cepillo de alam-
bre, y se vuelve a pesar la válvula. Las diferencias
entre los dos pesos es el peso del depósito; siendo su-
perior el aditivo cuanto menor es la cantidad de depó-
15 sito. Las condiciones de trabajo del ensayo son las
siguientes: temperatura de la camisa de agua, 100°C; va-
cío de 38 cm de Hg en el colector, temperatura de la
mezcla de admisión, 52°C, proporción aire-combustible,
14; avance de encendido, 15° (P.M.S.); la velocidad
20 del motor es de 1800 rpm; el aceite del cárter es un
aceite comercial CHEVRON 30W. Se mide la cantidad de
depósito carbonoso, en miligramos, que hay sobre las
válvulas de admisión, y se indica en la tabla I siguien-
te.

25 El combustible de base sometido a ensayo en



el anterior ensayo de poder detergente prolongado es una gasolina regular (I.O. 62) que no contiene ningún detergente de combustibles. El combustible de base se mezcla con cantidades variables de aditivos detergentes. El aditivo A es una polibutenoamina preparada haciendo reaccionar (1) un cloruro de poliisobuteno que tiene un peso molecular promedio en número, en la porción de poliisobuteno, de aproximadamente 1.400, y un contenido de cloro de aproximadamente 4% en peso, con (2) etilendiamina. El aditivo B es una mezcla de poliisobuteno aminas de alto y bajo peso molecular preparadas por el método de los ejemplos 3 y 4, respectivamente. El aditivo C es igual que el Aditivo B anterior, salvo en que se emplea una proporción distinta de poliisobutenoaminas de bajo a alto peso molecular. Cada uno de los combustibles anteriores que contiene un aditivo detergente contiene aproximadamente 4 partes de un aceite portador (un aceite nafténico claro hidrorrefinado con una viscosidad de 1.800 SUS a 37,8°C).

Los resultados de los ensayos de formación de depósitos en las válvulas del motor con los aditivos anteriores se presentan en la Tabla I siguiente.



TABLA I

ENSAYOS DE DEPOSITO EN VALVULAS DE ADMISION

<u>Ensayo</u>	<u>Aditivo</u>	<u>Proporcion</u> ⁽¹⁾	<u>Conc.</u> (ppm)	<u>Deposito en la válvula (mg)</u>
1	ninguno	-	-	90
2	A	-	100	340
3	A	-	150	190
4	A	-	200	20
5	A	-	250	22
6	B	1,7:1	100	325
7	B	1,7:1	150	85
8	B	1,7:1	200	20
9	B	1,7:1	250	15
10	C	2,5:1	100	320
11	C	2,5:1	150	30
12	C	2,5:1	200	8
13	C	2,5:1	250	≈ 6

(1) Proporción en peso de polibutenoamina de bajo peso molecular a alto peso molecular presente en el aditivo.

La tabla anterior muestra una gran mejora, en la reducción de los depósitos sobre las válvulas, de los aditivos B y C con respecto al Aditivo A, parti



cularmente a una concentración de 150 ppm. A la concen-
tración de 150 ppm., el Aditivo C muestra una reducción
de los depósitos de las válvulas de más del séxtuple
que el Aditivo A. El aditivo B muestra una reducción
de más del doble en comparación con el Aditivo A.

EJEMPLO 6

Este ejemplo se presenta para ilustrar hipotéticamente varias mezclas detergentes-dispersantes de esta invención. Se cree que las composiciones muestran las mismas excelentes propiedades de detergencia y buenas propiedades de poder dispersante a bajas concentraciones. La composición de combustible se compone de cantidades variables de la mezcla detergente-dispersante en un combustible de destilado de hidrocarburos que hierve entre aproximadamente 30°C y 216°C. En la Tabla II siguiente se ilustran composiciones representativas.

TABLA II

COMPOSICIONES REPRESENTATIVAS

Aditivo de Polibutencamina

Composición	Alto Peso Molecular		Bajo Peso Molecular		Otros Aditivos	
	Tipo	PM (1)	Tipo	PM (1)	Tipo	
1	PBETA (2)	2700	PBETA	530		
2	PBETA	2700	PBETA	530		
3	PBETA	2700	PBETA	530		
4	PBETA	2500	PBETA	530		
5	PBETA	2500	PBETA	440		
6	PBETA	4300	PBETA	530		
7	PBETA	4300	PBETA	440		
8	PBETA	4300	PBETA	330		
9	PBETA (4)	2700	PBETA	530		
10	PBETA (5)	2700	PBETA	530		
11	PBETA (6)	2700	PBETA	530		
12	PBETA	2700	PBETA	530		
13	PBETA (7)	2700	PBETA	530		

(1) Peso molecular promedio en número de la porción de hidrocarburo de la molécula.

(2) PBETA es polibuteno-(PB)-etilendiamina preparada haciendo reaccionar halogenuro de polibuteno con etilendiamina.

(3) Tetraetilplomo

(4) PBETA es polibutendietilentriammina.

(5) PBETA es polibutentrietilentetrammina.

(6) PBETA es polibutentetrailpentammina.

(7) PBETA es polibutendietanolamina.



-5 ENE. 1974



EJEMPLO 7

En este ejemplo se ilustra la preparación de una hidrocarbilmmonoetanolamina de bajo peso molecular.

5 En una vasija de vidrio de 2 litros se introducen 200 gramos de la disolución de cloruro de polibuteno (12% en benceno) preparada por el método del Ejemplo 1, y 200 gramos de monoetanolamina. La mezcla se agita y se calienta hasta una temperatura de 150°C, y se mantiene

10 a ésa temperatura durante 3 horas. El producto crudo se lava de la manera descrita en el Ejemplo 3, y los disolventes se extraen por destilación a vacío. Un análisis elemental del producto revela un 1,99% en peso de nitrógeno, con una conversión en producto activo de 84,7 por

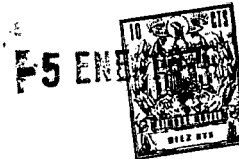
15 ciento.

EJEMPLO 8

Se ilustra en este ejemplo la preparación de una hidrocarbilmmonoetanolamina de alto peso molecular.

20 En una vasija de vidrio de dos litros se introducen 880 gramos de la disolución de cloruro de polibuteno (31% en benceno) preparada por el método del Ejemplo 2, y 45 gramos de monoetanolamina. La mezcla se agita y se ca-

25 lienta a 150°C, y se mantiene a esa temperatura durante



5 horas. El producto crudo se lava de igual manera que la descrita en el Ejemplo 3, y el disolvente se elimina por destilación a vacío. Un análisis elemental del producto revela 0,49% en peso de nitrógeno.

5

EJEMPLO 9

Se prepara una mezcla combustible mezclando, en una gasolina regular con aditivo de plomo y exenta de detergentes, 130 partes por millón de la hidrocarbilmmonoetanolamina de bajo peso molecular preparada por el método del Ejemplo 7, 56 ppm. de la hidrocarbilmmonoetanolamina de alto peso molecular preparada por el método del Ejemplo 8, y 1.000 ppm de un aceite portador de hidrocarburo (un aceite lubricante nafténico que tiene una viscosidad de aproximadamente 1800 SUS a 37,8°C). La mezcla combustible se somete a ensayo en el Ensayo de Depósitos en la válvula de admisión tal como se ha descrito en el Ejemplo 5, mostrando un depósito de 38 mg sobre la válvula.

10

15

20

EJEMPLO 10

En este ejemplo se ilustra la preparación de una dimetilaminopropilamina de bajo peso molecular. En un recipiente de reacción de vidrio de un litro se in-

25



5 producen 200 gramos de la disolución de cloruro de polibuteno (12% en benceno) preparada por el método del Ejemplo 1, y 123 gramos de dimetilamino-propilamina $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2]$. La mezcla se calienta a reflujo, y los disolventes se extraen hasta que la temperatura alcanza los 150°C. La mezcla se mantiene a una temperatura de entre 150-170°C durante 4 horas, y después se deja enfriar y se mezcla con un volumen igual de hexano. La mezcla se lava tres veces con 3 partes de agua, 10 una parte de etanol y 0,1 parte de butanol, por cada parte en volumen de producto crudo. Los disolventes se arrastran por destilación a vacío, y se analiza una muestra del producto. Se determina el índice de basicidad de 158 mg de KOH/gramo, y se mide el contenido de 15 nitrógeno de 3,97% en peso.

EJEMPLO 11

20 Se ilustra en este ejemplo la preparación de una dimetilamino-propilamina de alto peso molecular. En un recipiente de reacción de vidrio de un litro se introducen 700 gramos de la disolución de cloruro de polibuteno (31% en benceno) preparado por el método del Ejemplo 2, y 61 gramos de dimetilamino-propilamina. La 25 mezcla se calienta a reflujo, y el disolvente de benceno

-5 ENE.



no se elimina hasta que la temperatura del medio de
reacción alcanza 150°C. La mezcla se mantiene a esta
temperatura durante 4 horas, y después se enfría y se
mezcla con un volumen igual de hexano. El producto cru
do se lava de igual manera que la descrita en el Ejem
plo 10, y los disolventes se eliminan por destilación
a vacío. Se determinó por análisis que el producto fi
nal contenía 0,79% en peso de nitrógeno, y tenía un ín
dice de basicidad de 30 mg. de KOH/g.

5

10

EJEMPLO 12

Se prepara una mezcla combustible mezclando
con una gasolina regular exenta de detergentes 214 ppm
de una hidrocarbílamina de bajo peso molecular prepara
da por el método del Ejemplo 10, y 93 ppm de una hidro
carbílamina de alto peso molecular preparada por el mé
todo del Ejemplo 11, juntamente con 1.000 ppm de un
aceite portador del tipo empleado en el Ejemplo 9.

15

20

EJEMPLO 13

En este ejemplo se ilustra la preparación de
una hidrocarbílhidroxietilendiamina de bajo peso
molecular. El procedimiento de reacción y las operacio

25



nes de lavado son las mismas en este caso que las indicadas en el Ejemplo 10. Se emplean las siguientes cantidades: 200 gramos de disolución de cloruro de polibuteno preparado como en el Ejemplo 1, 124 gramos de hidroxietiletilendiamina, $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}]$. El producto final resultante tiene un índice de basicidad de 111 mg de KOH/gramo y un contenido de nitrógeno de 3,29% en peso.

10

EJEMPLO 14

15

Se ilustra en este ejemplo la preparación de una hidrocarbilmhidroxietiletilendiamina de alto peso molecular. El procedimiento de reacción y las operaciones de lavado son las mismas en este caso que las descritas en el Ejemplo 10. Se emplean las siguientes cantidades: 703 gramos de disolución de cloruro de polibuteno tal como se preparó en el Ejemplo 2, y 62 gramos de hidroxietiletilendiamina. El producto final resultante tiene un índice de basicidad de 19 mg de KOH/gramo y un contenido de nitrógeno de 0,72% en peso.

20

EJEMPLO 15

25

Se prepara una mezcla combustible hipotética



mezclando, en una gasolina super con aditivo de plomo, 150 ppm de hidrocarbamilamina activa de bajo peso molecular, preparada por el método del Ejemplo 13, y 50 ppm. de amina activa de alto peso molecular preparada por el método del Ejemplo 15, y 800 ppm. de un aceite portador de polibuteno que tiene una viscosidad de aproximadamente 200 SUS a 37,8°C.

EJEMPLO 16

En este ejemplo se ilustra la preparación de una hidrocarbildietanolaminamonoetanolamina de bajo peso molecular. En una vasija de vidrio de 2 litros se introducen 85 gramos de una disolución de poli(cloruro de buteno) (12% en benceno) tal como se preparó en el Ejemplo 1, y 16,4 gramos de dietanolamina. La mezcla se calienta a 150°C, y se mantiene a esa temperatura durante 10 minutos, mientras el disolvente de benceno se elimina como cabezas. Después se introducen en la vasija 37,4 gramos de monoetanolamina, y la temperatura se mantiene a 150°C durante 2 horas. El producto crudo se enfría y se lava según las operaciones de lavado descritas en el Ejemplo 3. Se analiza el producto, y se encuentra que contiene 1,78% en peso de nitrógeno.



EJEMPLO 17

En este ejemplo se ilustra la preparación hipotética de una hidrocarbildietanolamina-monoetanolamina de alto peso molecular. El procedimiento de reacción y las operaciones de lavado son iguales a las descritas anteriormente en el Ejemplo 16. Se emplean las cantidades siguientes: 400 gramos de disolución de poli(cloruro de buteno) preparada como en el Ejemplo 2, 20,8 gramos de dietanolamina y 36 gramos de monoetanolamina. Al final de las operaciones de lavado, los disolventes se eliminan por destilación a vacío.

EJEMPLO 18

Se prepara una composición combustible hipotética, mezclando con una gasolina regular con aditivo de plomo 175 ppm de hidrocarbilarmina activa de bajo peso molecular, preparada como en el Ejemplo 16, 75 ppm de hidrocarbilarmina activa de bajo peso molecular, preparada como en el Ejemplo 17, y 1.000 ppm de un aceite portador según se ha definido en el Ejemplo 9.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 26 de Diciembre de 1972, bajo los N^os. 318063 y 318064 y el

-5 ENE. 1974



11 de Octubre de 1973, bajo el Nº 405.707, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

15

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

25

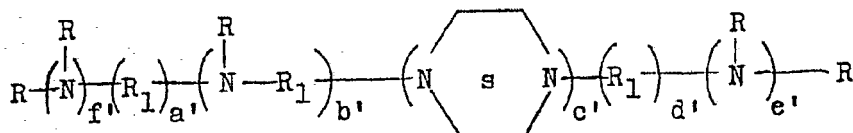
1ª.- Un procedimiento para preparar una mezcla de hidrocarbilarinas de alto y de bajo peso molecular, que comprende poner en contacto un primer halogenuro de hidrocarbilo que tiene un peso molecular promedio en número, en la porción de hidrocarbilo, de 1.900 a 5.000, y un segundo halogenuro de hidrocarbilo que tiene un peso molecular promedio en número, en la porción de hidrocarbilo, de 300 a 600, con una amina que

18-12-73

ME



tiene la fórmula estructural general siguiente:



5 en la que R es el mismo o diferente constituyente, se
 leccionado del grupo que consta de hidrógeno, hidrocar
 bilo o hidrocarbóilo que tiene de 1 a 10 átomos de car
 10 bono, o el derivado monoceto, mononitro, monohidroxi,
 alcohilenoxi o alcoxi del mismo, y al menos uno de di
 chos grupos R de dicha amina es hidrógeno; R₁ es el
 mismo o diferente alcohileno, o alcohileno sustituido
 por hidroxilo, que tiene de 2 a 6 átomos de carbono;
 15 a' es un número entero de 0 a 1; b' es un número ente
 ro de 0 a 4; c' es un número entero de 0 a 1; d' es un
 número entero de 0 a 1; e' es un número entero de 0 a
 1; f' es un número entero de 0 a 1, e igual a 1 cuando
 c' es 0, efectuándose dicho contacto a una temperatura
 20 de desde 20°C a 225°C y a una presión suficiente para
 mantener condiciones de reacción en fase líquida, es
 tando presentes dichas hidrocarb laminas de alto y de
 bajo peso molecular en la mezcla final en una cantidad
 de desde 0,5 a 5 partes de dicha hidrocarb laminas de
 25 bajo peso molecular por cada parte en peso de dicha hi

MGE



drocarbilamina de alto peso molecular.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha primera hidrocarbilamina y dicha segunda hidrocarbilamina se ponen en contacto en el mismo medio de reacción.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicha amina es etilendiamina.

10 4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha amina está presente en una cantidad de desde 0,2 a 20 moles de amina por mol de dichos primero y segundo halogenuros de hidrocarbilo.

15 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el peso molecular de la parte de hidrocarbilo del halogenuro de hidrocarbilo de alto peso molecular es de desde 2.600 a 3.800.

20 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en el que el segundo halogenuro de hidrocarbilo de alto peso molecular es un halogenuro de hidrocarbilo que tiene un peso molecular promedio en número, en la porción de hidrocarbilo, de 2.700, y en el que dicho halogenuro de hidrocarbilo de bajo peso molecular es un cloruro de hidrocarbilo que tiene un peso molecular promedio en número en la porción de hidrocarbilo, de 530.

25 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación

ME

22-1-76

26



ción 1ª, en el que la temperatura de dicho contacto se mantiene entre aproximadamente 100°C y 225°C durante un período de 1 a 24 horas.

5

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la proporción molar entre la amina y los halogenuros de hidrocarbilo de alto y de bajo peso molecular está en el intervalo de 0,5 a 10 moles de amina por mol de halogenuro de hidrocarbilo.

10

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dichas hidrocarbilaminas de alto y de bajo peso molecular están presentes en la mezcla final en una cantidad de desde 1 a 3 partes de dicha hidrocarbilamina de bajo peso molecular por parte en peso de dicha hidrocarbilamina de alto peso molecular.

15

10ª.- Un procedimiento para preparar una mezcla de hidrocarbilaminas de alto y de bajo peso molecular.

20

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

22-1-76

ME

26



Esta Memoria consta de cuarenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,
P.A.

26 ENE. 1976

Alberto de Elzaburu
Por Poder.

ME

22-1-76
VGD.