

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



18	ES	11	NUMERO	16	A1
		21	447931		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			14 MAYO 1976		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
577.269	14 Mayo 1975	U.S.A.
Int. Cl. ³ C10L 10/04, C07C 103/42		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C / C10M	---
54 TITULO DE LA INVENCION		
"Perfeccionamientos en los métodos relativos a la preparación y uso de ésteres malónicos"		
71 SOLICITANTE (S)		
ROHM AND HAAS COMPANY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Independence Mall West, Philadelphia, U.S.A.		
72 INVENTOR (ES)		
Joseph Martin Bollinger, Warren Harvey Machleder y Richard Harry Hanauer		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
M. Curell Sufiol		

CONCEDIDA

-3 MAR. 1977

U.S. Serial No. 577.269 - Case 74-3-SPA
EX-GB

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Philadelphia, U.S.A., por "Perfeccionamientos en los métodos relativos a la preparación y uso de ésteres malónicos", con prioridad de la solicitud norteamericana 577.269 de fecha 14 Mayo 1975. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Esta invención se refiere a la preparación de ciertos ésteres de ácido malónico y de composiciones hidrocarbúricas líquidas y al uso de aquéllos como inhibidores de la oxidación en combustibles o aceites líquidos. - - - - -

10. Se ha observado que los inhibidores de la oxidación típicos, por ejemplo las sales de ácidos carboxílico o fosfórico, no se interfieren normalmente con la detergencia de los carburadores en los motores de combustión interna ni con las propiedades de manipulación. Sin embargo su presencia, incluso a concentraciones muy bajas, tiende a afectar adversamente la detergencia del sistema de admisión. Aunque el mecanismo de esta interferencia no ha sido establecido de

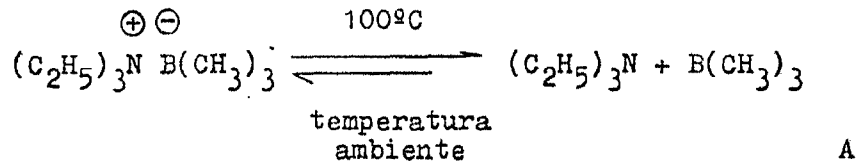
forma concluyente, las pruebas indican que debido a su actividad superficial estos inhibidores de la oxidación tienden a acumularse en el sistema de admisión. Esto es corroborado por el análisis, que indica la existencia de cantidades significativas de inhibidor de oxidación en los depósitos de los sistemas de admisión (DSA). Sea el que fuere el mecanismo de interferencia, los ensayos con motores demuestran que estos inhibidores típicos de la oxidación tienen un efecto adverso sobre los depósitos de los sistemas de admisión. - -

- 5.
10. Es evidente que, a fin de formular una composición de aditivos para varios fines o multifuncional, con buena inhibición de la oxidación, es necesario un nuevo tipo de inhibidor de la oxidación. Los inhibidores de la oxidación en combustibles hidrocarbúricos líquidos tales como la gasolina se utilizan principalmente para proporcionar protección contra la oxidación en el sistema de distribución del combustible que trabaja a temperaturas ambiente, tales como en las tuberías, los camiones tanque, los tanques de almacenaje y los tanques de combustible para vehículos automóviles en vez de en el sistema de admisión del motor que trabaja a elevadas temperaturas tales como de 250-300°F (aprox., 121-149°C).
- 15.
- 20.

25. Por ello es deseable que los inhibidores de oxidación sean inhibidores con actividad superficial y eficaces a temperatura ambiente pero pierdan su actividad superficial a elevadas temperaturas para reducir o impedir los efectos adversos sobre los depósitos de los sistemas de admisión. - -

Un ejemplo de esta transición de la actividad superficial tiene lugar en la reacción de trietilamina con trimetilborano. A temperatura ambiente, el producto es el aducto, similar a una sal, representado por la siguiente fórmula

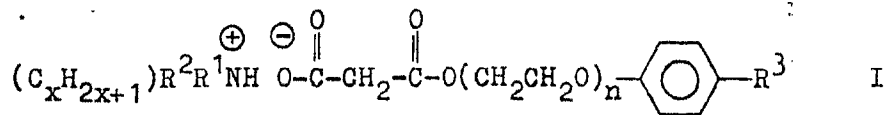
5. A. Sin embargo, a 100°C, el aducto es disociado, substancialmente de forma completa, en componentes neutros, como sigue:



pero las sales de boro-amonio son malos inhibidores de la oxidación. - - - - -

10. Los inventores han hallado ahora que ciertos sal-ésteres de ácido malónico pueden ser eficaces inhibidores de oxidación con actividad superficial a temperaturas ambiente y pueden convertirse en compuestos sin actividad superficial a las elevadas temperaturas que se hallan en las condiciones de trabajo de un sistema de admisión de motor. - - - - -

15. Según la invención, se provee(n) éster(es) de ácido malónico de la fórmula: - - - - -



en que, en el caso de un solo compuesto, n es un entero de 1 a 12 y x es un entero de 4 a 30 y, en el caso de una mez-

cla de compuestos, n es un número medio de 1 a 12 y x es un número medio de 4 a 30; y R¹ y R² son hidrógeno o alquilo de C₁-C₄ y R³ es de C₄H₉ a C₁₂H₂₅. - - - - -

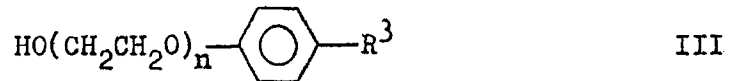
- Los compuestos preparados y utilizados según la
5. invención pueden denominarse sal carboxilato alquilamónico-ésteres alquilfenólicos etoxilados de ácido malónico. Así, son derivados de ácido malónico ácido dicarboxílico en que uno de los grupos carboxilo se hace reaccionar con alquilfenol etoxilado y el otro con amina. Pueden utilizarse un alquilfenol etoxilado que tiene de 1 a 12 grupos etoxi y un sustituyente alquilo elegido de la serie C₄H₉ a C₁₂H₂₅ y una amina que tiene un substituyente alquilo elegido de la serie C₄H₉ a C₃₀H₆₁. Pueden utilizarse mezclas de tales fenoles y tales aminas. Los sal-ésteres preparados y utilizados según
 10. la invención pueden prepararse por medio de la esterificación, catalizada con ácido, de ácido malónico con una cantidad equimolar de un alquilfenol etoxilado adecuado, seguida por la conversión del grupo carboxilo restante en una sal alquilamónica con la adición de una amina adecuada. La esterificación se realiza usualmente bajo condiciones de reflujo en presencia de un disolvente hidrocarbúrico aromático, tal como benceno. Los catalizadores típicos incluyen ácido sulfúrico concentrado y ácido p-toluensulfónico. La reacción de
 15. formación de sal puede realizarse a temperatura ambiente o a elevada temperatura, si se desea, por tratamiento del éster-ácido ya sea puro o en disolución, con la amina deseada.
 - 20.
 - 25.

Los ésteres malónicos preferidos se preparan a par

tir de amina de la fórmula: - - - - -



en que x, R¹ y R² son como se ha definido anteriormente y alquifenol etoxilado de la fórmula: - - - - -



en que n y R³ son como se ha definido anteriormente. - - - - -

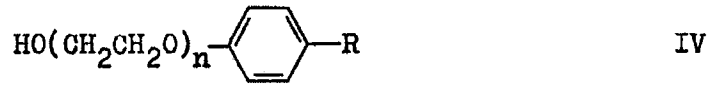
5. Los ésteres malónicos preferidos se preparan a partir de aminas y alquifenoles etoxilados disponibles comercialmente. Estos productos disponibles comercialmente son usualmente mezclas de compuestos. - - - - -

10. Así, el componente alquifenol etoxilado puede comprender un solo compuesto o una mezcla de compuestos. Desde luego, en tal mezcla el grado de etoxilación puede variar de compuesto a compuesto siempre que el grado medio de etoxilación global caiga dentro de la gama especificada aquí. - - -

15. Preferentemente, los derivados de alquifenol etoxilado empleados en esta invención se eligen de entre compuestos alquifenol etoxilado disponibles comercialmente que comprenden octilfenol etoxilado que contiene 1, 3 ó 5 equivalentes de óxido de etileno condensado y nonilfenol etoxilado que contiene 4 equivalentes de óxido de etileno condensado.

20. Estos compuestos comerciales se hallan disponibles bajo las marcas Triton X-15, Triton X-35, Triton X-45 y Triton N-40

respectivamente, de la siguiente fórmula IV: - - - - -



5. en que Triton X-15 es $n = 1$, $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$
 Triton X-35 es $n = 3$, $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$
 Triton X-45 es $n = 5$, $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$
 Triton N-40 es $n = 4$, $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$

Se entenderá que en el caso de un solo compuesto de la anterior fórmula IV n es un entero, mientras que en el caso de una mezcla de compuestos n es un número medio. - - - - -

10. Preferentemente, el componente amina es derivado de aminas primarias alquilterciarias comerciales disponibles bajo las marcas Primene 81-R y Primene JM-T. El Primene 81-R comprende una mezcla de t-dodecil-, t-tridecil- y t-tetradecilaminas, es decir principalmente una mezcla de t- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ a t- $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_2$. El Primene JM-T comprende una mezcla de
15. t- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$ a t- $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{NH}_2$. - - - - -

20. Los ésteres malónicos preferidos de la anterior fórmula I incluyen aquéllos en que x es de 12 a 14, R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^3 es C_8H_{17} y n es 5, 3 ó 1; y aquéllos en que x es de 18 a 22, R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^3 es C_8H_{17} y n es 5, 3 ó 1. - - - - -

Otros ésteres preferidos incluyen aquéllos en que x es de 12 a 14, R^1 y R^2 son ambos hidrógeno, R^3 es C_9H_{19} y

n es 4; y aquéllos en que x es de 18 a 22, R¹ y R² son ambos hidrógeno, R³ es C₉H₁₉ y n es 4. - - - - -

5. La invención se refiere también a la preparación y uso de lubricantes o combustibles comprendiendo un lubricante natural o sintético o un combustible hidrocarbúrico líquido que tiene disuelto en el mismo éster(es) malónico(s) preparado(s) y utilizado(s) según la invención. - - - - -

10. Tales combustibles pueden comprender una cantidad principal de un combustible hidrocarbúrico destilado, comprendiendo una cantidad principal de un combustible básico hidrocarbúrico que destila dentro de la gama de destilación de la gasolina y, disuelta en aquélla, una cantidad menor de éster(es) malónico(s) preparado(s) y utilizado(s) según la invención preferentemente de 5 a 1.000 ppm en peso. - - - - -

15. En una realización preferida se proporcionan composiciones aditivas para lubricantes o combustibles que comprenden lubricante o combustible y/o disolvente adecuados para la adición a o la dilución con dicho(s) éster(es) malónico(s) para lubricantes o combustibles. Tales composiciones pueden ser en forma de un concentrado que contenga de 10% a 60% en peso de éster(es) malónico(s). - - - - -

25. Los lubricantes o combustibles o sus aditivos preparados y utilizados según la invención pueden contener uno o más de los siguientes aditivos convencionales y por ello el éster(es) malónico(s) puede utilizarse sólo, por ejemplo

en disolvente hidrocarbúrico, o incorporado en un aditivo multifuncional para combustibles o lubricantes: - - - - -

- 5. Agentes antidetonantes,
Aceleradores del encendido,
Mejoradores de la combustión,
Mejoradores de la potencia,
Coadyuvantes de arranque en frío,
Inhibidores del autoencendido,
Antioxidantes,
- 10. Inhibidores de gomas,
Inhibidores de la corrosión,
Inhibidores de lodos,
Estabilizantes del color,
Detergentes,
- 15. Desactivadores de los metales,
Estabilizantes,
Estabilizantes a alta temperatura,
Dispersantes,
Estabilizantes a base de tetraetilplomo,
- 20. Estabilizantes para carbonilos metálicos,
Agentes de actividad superficial,
Modificadores o impedidores de depósitos,
Inhibidores de barnices,
Lubricantes de la parte superior del cilindro,
- 25. Barredores,
Disminuidores de la necesidad de aumentar el número de octanos,
Inhibidores del encendido superficial,

- Inhibidores del ensuciado de las bujías,
- Tintes,
- Inhibidores de la espuma,
- Mejoradores de la solubilidad y la volatilidad,
- 5. Inhibidores del olor,
- Agentes ocultantes del olor,
- Agentes anticongelantes,
- Agentes decolorantes,
- Agentes aromatizantes,
- 10. Marcadores de identificación,
- Disminuidores del punto de congelación,
- Supresores de la inflamabilidad.

15. La Tabla I presenta el efecto de 5 ppm de un inhibidor de la oxidación altamente activo [un sal di-(t-octadecila t-docosilamonio) carboxilato-monoéster(octilfenol trietoxilado)] de un ácido trímico de C₅₄, que se describe a continuación como Producto 1, sobre la actividad DSA de un aditivo comercial, Chevron F-310. - - - - -

TABLA I

Ensayo con motores de los depósitos del sistema de encendido

<u>Adi-</u> <u>tivo</u>	<u>Dosis de trata-</u> <u>miento, ppm</u> <u>(en gasolina)</u>	<u>Depósitos en las</u> <u>válvulas y en los</u> <u>conductos, mg</u>	<u>Ensayo de oxida-</u> <u>ción ASTM D-665 -</u> <u>% Area oxidada</u>
A	---	361	100
B	1.000	11	60
C	1.000/5*	849	0

* Concentración mínima para obtener 0% de oxidación,

en que: - - - - -

- A = Control
- B = Chevron F-310
- C = Chevron F-310/Producto 1

5. Los datos presentados en la Tabla II demuestran que los sal-ésteres de ácido malónico, cuando se añaden a la gasolina, dan buena inhibición de la oxidación en el ensayo de oxidación ASTM D-665. - - - - -

TABLA II
Ensayo de inhibición de la oxidación (ASTM D-665)

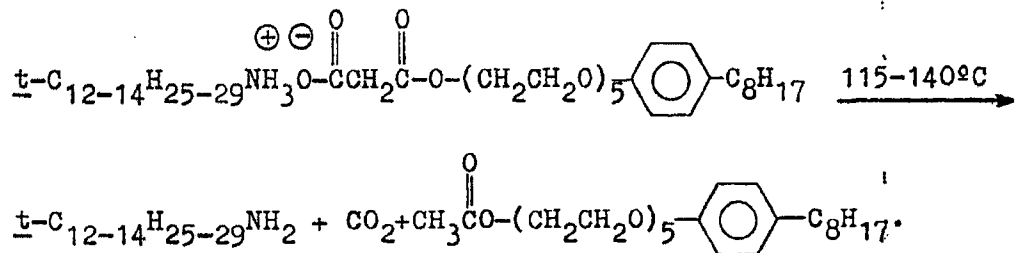
<u>Aditivo</u>	<u>Dosis de tratamiento, ppm</u>	<u>% Area oxidada</u>
F	---	100
G	15	3
H	15	5
I	15,20	5,0
J	20	5
K	15,20	5,1

en que: - - - - -

- 10. F = Control de isooctano
- G = Producto 8
- H = Producto 3
- I = Producto 7
- J = Producto 2
- 15. K = Producto 4

Un estudio de las propiedades térmicas de los sal-ésteres malónicos preparados y utilizados según la invención proporciona la prueba de que estos compuestos se descomponen a elevadas temperaturas tales como 100-150°C, por ejemplo en la gama de temperatura de 115-140°C, para dar anhídrido carbónico, la respectiva amina y el derivado acetato del respectivo derivado fenol etoxilado. La descomposición de un

5. ejemplo típico, el Producto 2 (el sal t-dodecil- a t-tetradecilamónica-octilfenoléster pentaetoxilado de ácido malónico),
 10. viene representada por la siguiente ecuación: - - - - -



Esto demuestra las ventajas de los inhibidores de oxidación de éster malónico preparados y utilizados según la invención, que pueden denominarse "inhibidores de la oxidación térmicamente lábiles" puesto que, a diferencia de los inhibidores de la oxidación térmicamente estables y típicos descritos en la técnica anterior, tales como los derivados sal-éster de ácidos dímero o trímero, los compuestos preparados y utilizados según esta invención se descomponen para formar componentes substancialmente desprovistos de actividad superficial y por ello no se acumulan en el sistema de admisión. - - - - -

15.
 20.

Los resultados presentados en la Tabla III indican una mejora substancial del comportamiento de los DSA cuando los inhibidores de la oxidación térmicamente lábiles preparados y utilizados según la invención substituyen al Producto 1 (véase anteriormente) inhibidor de la oxidación en mezclas de gasolina o en formulaciones de gasolina. - - - - -

TABLA III

Oxidación y comportamiento en el sistema de admisión de inhibidores de la oxidación sal-éster malónico térmicamente lábiles

<u>Aditivo</u>	<u>Dosis de tratamiento, ppm</u>	<u>% Area oxidada</u>	<u>Depósitos en las válvulas y en los conductos, mg</u>
A	---	100	361
B	1.000	60	11
C	1.000/5	0	849
D	1.000/10	0	373

en que: - - - - -

- A = Control, gasolina
- B = Chevron F-310
- 10. C = Chevron F-310/Producto 1
- D = Chevron F-310/Producto 9

15. Algunas realizaciones preferidas de la invención se describirán ahora más particularmente por medio de los siguientes Ejemplos que se dan sólo a título de ilustración y en los que todos los porcentajes lo son en peso a menos que se espe-

cifique de otra forma. - - - - -

EJEMPLO 1

Síntesis del sal t-dodecil- a t-tetradecilamónica-octilfenoléster pentaetoxilado de ácido malónico

- 5.
- En un matraz de reacción de 1 litro se introducen 78,0 g (0,75 mol) de ácido malónico, 319,5 g (0,75 mol) de Triton X-45 (octilfenol pentaetoxilado, P.M. = 426), 250 ml de benceno y 0,5 g de monohidrato de ácido p-toluensulfónico. El matraz de reacción se dota de una trampa recolectora de agua Dean-Stark, se calienta externamente y se inicia la agitación mecánica. La mezcla de reacción se calienta a reflujo, se mantiene a temperatura de reflujo y se agita durante 24 horas, al final del cual período se recoge la cantidad teórica de agua, 13,5 g (0,75 mol). El disolvente bencénico se elimina bajo presión reducida (25 mm Hg) y a una temperatura de 80°C, utilizando un evaporador rotativo y un baño de agua caliente. El producto éster-ácido resultante se deja enfriar a temperatura ambiente y se añaden y mezclan cuidadosamente 150 g (0,75 mol) de Primene 81-R (t-alquilamina, $C_{12-14}H_{25-29}NH_2$, de P.M. de unos 200). El producto sal-éster resultante tiene un número ácido de 71,7 (teórico 78,4) y un % de N básico = 1,98 (teórico 1,97) y contiene aproximadamente 50% en peso del producto deseado y aproximadamente 16,5% de disal. La cantidad de disal en esta mezcla de productos puede reducirse a 3-4% por disolución del intermedio semiéster en un volumen igual de hexano y por separación por fil-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

trado del diácido libre precipitado. La cantidad de diéster de Triton X-45 inactivo puede reducirse por carga inicial de exceso de ácido malónico y, luego, por eliminación del mismo mediante precipitación en hexano y filtración. - - - - -

5.

EJEMPLO 2

Síntesis del sal t-octadecil- a t-docosilamónica-octilfenoléster monoetoxilado de ácido malónico

10. En un matraz de reacción de 1 litro se cargan 78,0 g (0,75 mol) de ácido malónico, 187,5 g (0,75 mol) de Triton X-15 (octilfenol monoetoxilado, P.M. = 250), 250 ml de benceno y 0,5 g de monohidrato de ácido p-toluensulfónico. El matraz de reacción se dota de una trampa recolectora de agua Dean-Stark, se calienta externamente y se empieza la agitación mecánica. La mezcla de reacción se calienta a reflujo, se mantiene a temperatura de reflujo y se agita durante 24 horas, al final del cual período se recoge la cantidad teórica de agua, 13,5 g (0,75 mol). El disolvente bencénico se elimina bajo presión reducida (25 mm Hg) y a una temperatura de 80°C, utilizando un evaporador rotativo y un baño de agua caliente. El producto éster-ácido resultante se deja enfriar a temperatura ambiente y se añaden y mezclan cuidadosamente 225 g (0,75 mol) de Primene JM-T (t-alquilamina, C₁₈^f-22 H₃₇₋₄₅NH₂, de un P.M. de unos 300). El producto sal-éster resultante tiene un número de ácido de 82,3 Teórico 88,1) y un % de N básico = 2,13 (teórico 2,20). - - - - -

15.

20.

25.

VALORACION DE LOS ENSAYOS CON MOTORES DE LOS INHIBIDORES DE OXIDACION

A. Ensayo con motores de los depósitos de los sistemas de admisión

5. Proceso de ensayo con motores.- El ensayo de depósitos en sistemas de admisión (EDSA) que se utiliza para valorar la capacidad de los aditivos de gasolina o mezclas de aditivos de gasolina para controlar los depósitos en los sistemas de admisión (DSA) se realiza utilizando un motor
10. Briggs and Stratton nuevo, refrigerado por aire, de un solo cilindro, de 4 ciclos, de 2,5 H.P., para cada ensayo. El motor se hace funcionar durante 150 horas a 3.000 r.p.m. y con una carga de 4,2 pies-libras (aprox., 5,712 julios), con una parada de una hora cada diez horas para controlar el nivel
15. del aceite. Las medidas de emisiones de escape con monóxido de carbono se realizan cada hora para asegurarse de que se está manteniendo una relación constante de aire a combustible (A/C). - - - - -

20. Una vez acabada una operación de ensayo, el motor se desmonta parcialmente y se comprueban las válvulas y los conductos de admisión y se recogen y pesan los depósitos en los conductos (véanse las Tablas I y II). - - - - -

B. Método de ensayo de oxidación

25. El método utilizado para valorar los aditivos inhibidores de oxidación en aceites hidrocarbúricos y lubricantes

hidrocarbúricos industriales se describe en ASTM D665, designación 135/64, véanse las páginas 235 a 242 de 1972 del "Annual Book of ASTM Standards", parte 17 (Noviembre). Se utiliza isooctano como control en este ensayo. - - - - -

5. En estos dos métodos de ensayo, el aditivo, el sal carboxilato alquilamónico-alquifenoléster etoxilado de ácido malónico, se utiliza en cantidades menores con una cantidad principal de combustible hidrocarbúrico. En la presente "cantidad menor" designa menos del 50% en peso y "cantidad principal" designa más del 50% en peso. De manera general, cuando se aplican a los compuestos preparados y utilizados según la invención en combustibles o aceites hidrocarbúricos la expresión "cantidad menor" designa menos del 1% en peso (5 a 1.000 ppm) y "cantidad principal" designa más del 99% en peso pero menos del 100%. - - - - -
- 10.
- 15.

Los ésteres malónicos ilustrativos, preparados y utilizados según la invención, incluyen los siguientes compuestos preferidos: - - - - -

20. Producto 2 = sal t-dodecil- a t-tetradecilamónica-octilfenoléster pentaetoxilado de ácido malónico. - - - - -

Producto 3 = sal t-octadecil- a t-docosilamónica-octilfenoléster pentaetoxilado de ácido malónico. - - - - -

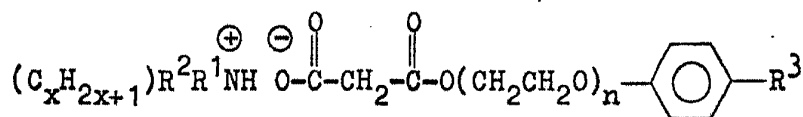
- Producto 4 = sal t-dodecil- a t-tetradecilamónica-
nonilfenoléster tetraetoxilado de áci
do malónico. - - - - -
5. Producto 5 = sal t-octadecil- a t-docosilamónica-
nonilfenoléster tetraetoxilado de
ácido malónico. - - - - -
- Producto 6 = sal t-dodecil- a t-tetradecilamónica-
octilfenoléster trietoxilado de ácido
malónico. - - - - -
10. Producto 7 = sal t-octadecil- a t-docosilamónica-
octilfenoléster trietoxilado de ácido
malónico. - - - - -
- Producto 8 = sal t-dodecil- a t-tetradecilamónica-
octilfenoléster monoetoxilado de áci
do malónico. - - - - -
15. Producto 9 = sal t-octadecil- a t-docosilamónica-
octilfenoléster monoetoxilado de áci
do malónico. - - - - -

N O T A

20. Se declaran de novedad y propiedad para España,
sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

REIVINDICACIONES

1.- Perfeccionamientos en los métodos relativos a la preparación y uso de ésteres malónicos, de la fórmula: -



5. en que, en el caso de un solo compuesto, n es un entero de 1 a 12 y x es un entero de 4 a 30 y, en el caso de una mezcla de compuestos, n es un número medio de 1 a 12 y x es un número medio de 4 a 30; y R¹ y R² son hidrógeno o alquilo de C₁-C₄ y R³ es C₄H₉ a C₁₂H₂₅, caracterizados por hacer reaccionar el ácido malónico, el alquilfenol etoxilado y la amina correspondientes. - - - - -
- 10.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque se actúa de forma que x sea de 2 a 14, R¹ y R² sean ambos hidrógeno, n sea 5 y R³ sea C₈H₁₇. - - - -

- 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque se actúa de forma que n sea 3. - - - -
- 15.

4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque se actúa de forma que n sea 1. - - - -

- 5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque se actúa de forma que x sea de 12 a 14, R¹ y R² sean ambos hidrógeno, R³ sea C₉H₁₉ y n sea 4. -
- 20.

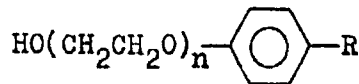
6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque se actúa de forma que x sea de 18 a 22, R¹ y R² sean ambos hidrógeno, R³ sea C₈H₁₇ y n sea 5. -

5. 7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque se actúa de forma que n sea 3. - - - -

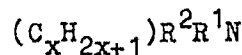
8.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque se actúa de forma que n sea 1. - - - -

10. 9.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque se actúa de forma que x sea de 18 a 22, R¹ y R² sean ambos hidrógeno, R³ sea C₉H₁₉ y n sea 4. -

10.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el alquilfenol etoxilado se elige de la fórmula: - - - - -



15. en que, en el caso de un solo compuesto, n es un entero de 1 a 12 y, en el caso de una mezcla de compuestos, n es un número medio de 1 a 12; y R es C₄H₉ a C₁₂H₂₅; y la amina se elige de la fórmula: - - - - -



en que en el caso de un solo compuesto x es un entero de 4 a

30 y en el caso de una mezcla de compuestos x es un número medio de 4 a 30; y R¹ y R² son hidrógeno o alquilo de C₁-C₄.

5. 11.- Perfeccionamientos en los métodos del tipo general indicado en la reivindicación 1, caracterizados por disolver el o los éster(es) malónico(s) obtenidos según el método de cualquiera de las reivindicaciones 1-10 en un lubricante natural o sintético o en un combustible hidrocarbúrico líquido. - - - - -

10. 12.- Perfeccionamientos según la reivindicación 11, caracterizados porque, en una cantidad principal de un combustible hidrocarbúrico destilado, que comprende una cantidad principal de un combustible básico hidrocarbúrico que destila dentro de la gama de destilación de las gasolinas, se disuelve una cantidad menor del éster(es) malónico(s). -

15. 13.- Perfeccionamientos según la reivindicación 12, caracterizados porque la cantidad de éster(es) malónico(s) es de 5 a 1.000 ppm en peso. - - - - -

20. 14.- Perfeccionamientos en los métodos del tipo general indicado en la reivindicación 1, caracterizados porque se provee una composición aditiva para lubricantes o combustibles que comprende lubricante o combustible y/o disolvente apropiados para la adición a o la dilución con dicho lubricante o combustible y de 10% a 60% en peso de éster(es) malónico(s) obtenidos según cualquiera de las reivindicaciones 1-10. - - - - -

25.

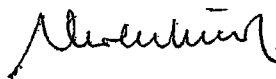
15.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizados porque se actúa de modo que la composición contenga también uno o más aditivos convencionales. - - - - -

5. 16.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS METODOS RELATIVOS A LA PREPARACION Y USO DE ESTERES MALONICOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiuna hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID 14 MAYO 1976

P.A. M. CURELL SUÑOZ



maf.