



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO 449.859	12 A2
21	22 FECHA DE PRESENTACION 15 JUL. 1976	

**CERTIFICADO DE ADICION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
---	---	---

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
------------------------	--------------------------------	----------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCIÓN
"Perfeccionamientos en el objeto de la patente 444.133, por Procedimiento para preparar aductos amínicos".

71 SOLICITANTE (S)
ROHM AND HAAS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Independence Mall West, Philadelphia, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)
Warren Harvey Machleder y Joseph Martin Bollinger

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE
M. Curell Suñol

U.S. Serial No. 536.075 - Case No. 74-46B-SPA  
EX-GB-II

II

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

solicitado en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Philadelphia, U.S.A., por "Perfeccionamientos en el objeto de la patente 444.133, por Procedimiento para preparar aductos amínicos". - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Esta invención se refiere a la preparación y uso de aductos que son adecuados como aditivos con diversas utilidades para combustibles hidrocarbúricos, especialmente gasolina, otros aceites, especialmente aceites lubricantes, y otros lubricantes. - - - - -

10. Los aditivos preparados y utilizados según la invención tienen propiedades detergentes y son particularmente útiles en las aplicaciones de automoción, tales como en los motores de combustión interna. Desde luego, se hallan disponibles otros aditivos detergentes para combustibles pero en general tienen una o más deficiencias, tales como la necesidad de usarlos a concentraciones muy altas, por ejemplo del orden de 4.000 ppm. Cuando estos aditivos se utilizan a las dosis de tratamiento reveladas aquí para los aditivos preparados y utilizados según la invención sus características de

15.

trabajo son insuficientes. - - - - -

Un combustible para automóviles, por ejemplo, debe tener ciertas propiedades deseables. Tales propiedades incluyen: detergencia de los carburadores, que limpiará y mantendrá la limpieza del carburador y del resto del sistema de admisión de combustible, como las válvulas y las lumbreras, y que reducirá el aumento de las necesidades de octanos de un motor de combustión interna por reducción de la acumulación de depósitos en la cámara de combustión; mantenimiento de un bajo nivel de emisiones de gases de escape con hidrocarburos y monóxido de carbono, evitando el uso de aditivos que contienen fósforo; eficacia en la inhibición de la formación de depósitos en las válvulas de admisión, además de la eficacia de los detergentes de los carburadores; control del ensuciamiento de las bujías para mantener las bujías relativamente limpias y libres de depósitos; y otras propiedades deseables, tales como protección contra la oxidación y la corrosión, propiedades de desmulsibilidad del agua y propiedades de antihielo. - - - - -

5.

10.

15.

20.

25.

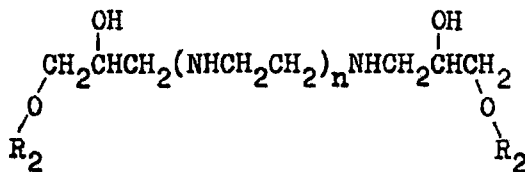
En la solicitud de patente española nº 444.133, presentada el 24 Diciembre 1975, se revela la preparación y uso de aditivos que comprenden ciertos aductos de alquilfenol/epiclorhidrina/amina y de composiciones aditivas que comprenden dichos aductos de amina en mezcla con ciertos poliisobutenfenoles. - - - - -

Los inventores han hallado ahora que las composicio

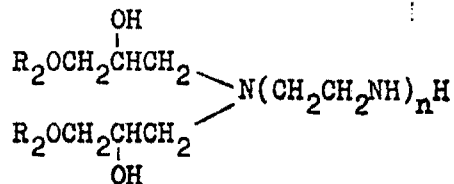
nes aditivas que comprenden dichos aductos de alquilfenol/epiclorhidrina/amina y ciertos ésteres de ácidos policarboxílicos pueden conferir a los combustibles un balance deseable de tales propiedades, utilizándolos a concentraciones relativamente bajas y por ello a un coste relativamente bajo. --

Según la invención se provee a la preparación y uso de una composición que comprende (a) un aducto de alquilfenol/epiclorhidrina/amina, tal como se define posteriormente, y (b) por lo menos un éster de ácido policarboxílico. -

El aducto de las composiciones preparadas y utilizadas según la invención es un producto o unos productos capaces de ser producidos por la reacción de alquilfenoles, epiclorhidrina y poliaminas. Los entendidos en la técnica comprenderán que el producto de esta reacción de aducción incluirá usualmente una mezcla de compuestos y esta invención se extiende a la preparación y uso de tal mezcla y de cualquier parte de tal mezcla, por ejemplo a los aductos individuales que puedan hallarse presentes en tal mezcla. Tales productos individuales incluyen, por ejemplo, compuestos de las fórmulas siguientes: - - - - -



y



En tal reacción de aductos puede tener lugar una alquilación de la amina en cualesquiera de los puntos de nitrógeno disponibles y, a medida que aumente el valor de n, la mezcla de productos será más compleja. Los aductos preferidos son los capaces de ser producidos por una reacción tal que proporcione un producto en el que n sea un entero de 1 a 5. En las anteriores fórmulas, R<sub>2</sub> representa un anillo bencénico alquilsubstituido. - - - - -

5.

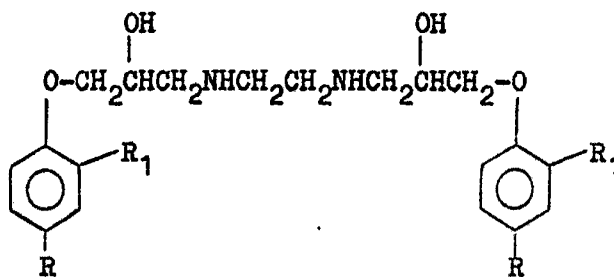
Los aductos preferidos, preparados y utilizados según la invención, son aductos de poliisobutil- o poliisopropilfenol. - - - - -

10.

El componente poliisobutilo (PIB) o poliisopropilo puede tener un peso molecular medio numérico (M<sub>n</sub>) de 500 a 2.000 y preferentemente de 600 a 1.500. - - - - -

15.

Más preferentemente el aducto es un aducto de poliisobutilfenol/epiclorhidrina/etilendiamina que incluye compuestos de la siguiente fórmula: - - - - -



en la cual R es un grupo poliisobutilo y R<sub>1</sub> es R o hidrógeno. El sustituyente R puede derivarse de un poliisobuteno sumi-

nistrado por Amoco que tiene la designación comercial H35 y un peso molecular medio numérico de unos 670. Tal grupo poliisobuteno o poliisobutilo derivado del mismo puede denominarse, en la presente memoria, "PIB<sub>H35</sub>". - - - - -

5. La invención provee a la preparación y uso de composiciones aditivas que contienen los aductos anteriormente descritos. Tales composiciones son normalmente composiciones aditivas multifuncionales líquidas para la adición a una gasolina plomada, con bajo contenido de plomo o no plomada, es decir a un combustible hidrocarbúrico destilado que comprende una proporción principal de un combustible básico hidrocarbúrico que destila dentro de la gama de destilación de las gasolinas. Estos aditivos pueden proporcionar, incluso a dosis de uso relativamente bajas, inferiores a 4.000 ppm, de
10. tergenia del carburador, del sistema de admisión y de la cámara de combustión, inhibición de la oxidación y buenas propiedades de manipulación en un grado mayor que el que se halla frecuentemente con muchos detergentes multifuncionales para carburadores, del tipo del fosfato alquilamónico o succinimida poliolefínica. Se está observando que se necesitan mejores características de trabajo debido, en parte, al advenimiento de dispositivos de control de emisiones que deben permanecer libres de depósitos si los nuevos automóviles deben cumplir las normas EPA sobre emisiones para 50.000 millas,
15. tal como lo requieren los organismos competentes de algún país, como Estados Unidos. - - - - -
- 20.
- 25.

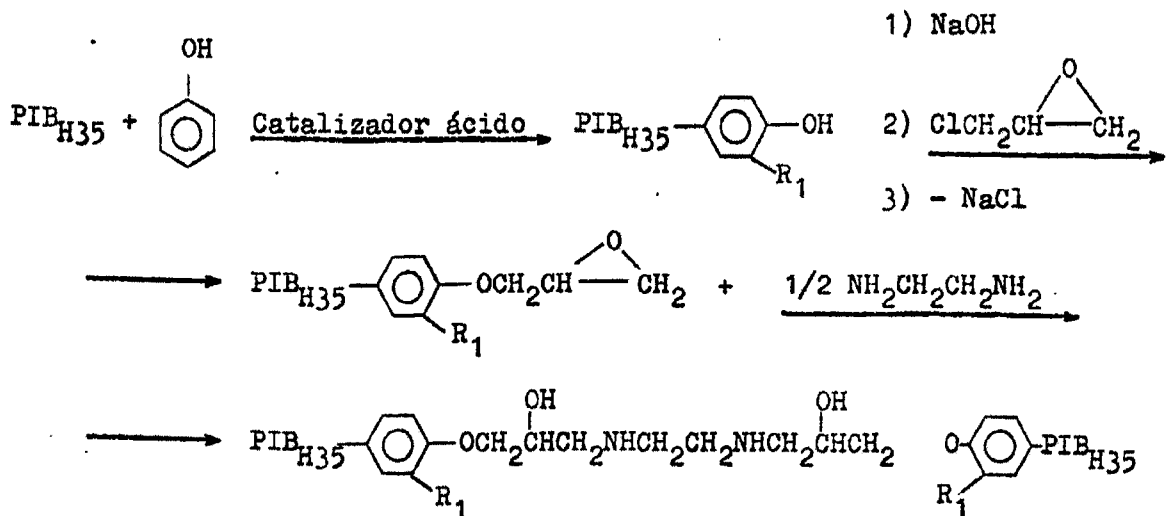
A los efectos oportunos se señalan las siguientes

equivalencias aproximadas entre las unidades anglosajonas de medida, utilizadas en la presente, y las unidades métricas:

1 milla = 1.600 mm; 1 libra (lbs) = 0,453 kg; 1 barril (bbls) = 159 l; °F = (°C-32) x 0,5; 1 pie.libra = 1,35 ju-  
 5. lios. - - - - -

Un método de preparar los aductos según la invención se ilustra por medio de la siguiente reacción: - - - - -

10. a) Se alquila fenol con poliisobuteno, es decir poliisobutileno, de Mn ~ 670 (Amoco H35) utilizando un catalizador ácido. - - - - -
- b) El poliisobutilfenol se convierte en el fenóxido sódico utilizando hidróxido sódico y entonces se hace reaccionar con epiclorhidrina. - -
15. c) Dos moles del aducto de epiclorhidrina se hacen reaccionar con etilendiamina para formar la mezcla deseada de productos, que incluye el compuesto ilustrado a continuación: - - - - -

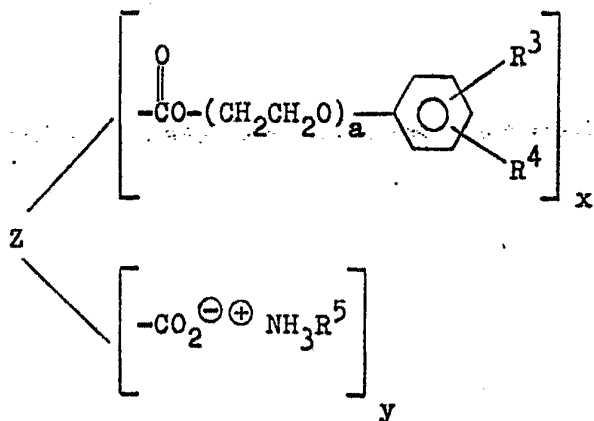


(El producto preferido, preparado y utilizado según esta invención, en que R<sub>1</sub> es PIB<sub>H35</sub> ó H). - - - - -

Los inventores consideran que un aducto de poliisobutilfenol/epiclorhidrina/poliamina, en las composiciones preparadas y utilizadas según la invención, en el que el componente poliisobuteno tiene un peso molecular de 500-2.000 y una poliamina del tipo etilendiamina o dietilentriamina producen un balance preferido de propiedades por lo que se refiere a detergencia, inhibición de la oxidación y manipulación. - - - - -

En la patente U.S. 3.846.089 y en la solicitud U.S. 591.913, del mismo solicitante, se revelan ésteres adecuados y la descripción de dicha patente y de dicha solicitud se citan aquí a título de referencia. - - - - -

Así, los ésteres adecuados incluyen sal carboxilato alquilamónico-alquilfenolésteres etoxilados de un ácido dímero o trímero (o mezclas de los mismos) de la siguiente fórmula: - - - - -



en la que a es un número medio de 1 a 12,5 y más preferente-  
mente de 3 a 10, y en el caso de un ácido trímero - - - - -

x es 1 ó 2; y

y es 1 ó 2, siendo 3 la suma de x e y; - - - - -

5. y en el caso de un sal-éster derivado de un ácido dímero,  
tanto x como y son 1; - - - - -

$R^3$  es un grupo alquilo de  $C_4-C_{12}$ ;

$R^4$  es H o un grupo alquilo de  $C_4-C_{12}$ ;

10.  $R^5$  es un grupo alquilo de  $C_2-C_{24}$  que puede ser de  
cadena recta o ramificada o un grupo alquilo de  $C_2-C_{24}$  subs-  
tituido con amina; preferentemente  $R^5$  contiene de 12 a 22  
átomos de carbono; - - - - -

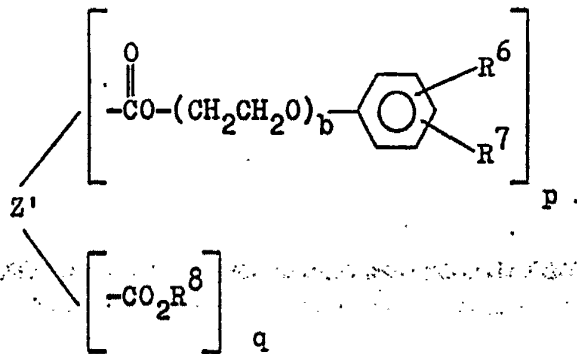
15. Z es un residuo hidrocarbúrico, saturado o insatu-  
rado de  $C_{34}-C_{51}$ , del ácido (Z tendrá ordinariamente 51 átomos  
de carbono en el caso de un ácido trímero y 34 átomos de car-  
bono en el caso de un ácido dímero). - - - - -

20. Otros ésteres adecuados incluyen ésteres mixtos de  
ácidos policarboxílicos, preferentemente ácidos di- o tricar-  
boxílicos, con un alcohol de  $C_1-C_{20}$  y un alquifenoxialcohol  
de  $C_4-C_{20}$  aromático que contenga 1 a 20, preferentemente 1 a  
5, moles de óxido de etileno. - - - - -

Los ácidos polibásicos utilizados para preparar los

ésteres mixtos pueden formarse por medio de la dimerización o trimerización de ácidos grasos poliinsaturados. Dos ejemplos de esta categoría son los ácidos trímero de C<sub>54</sub> y dímero de C<sub>36</sub> vendidos comercialmente por Emery Industries. - -

5. Así, los ésteres pueden tener la fórmula: - - - -



en que b es un número medio de 1 a 20, más preferentemente de 1 a 4, y en el caso de un éster mixto derivado de un ácido tricarboxílico o ácido trímero, p es 1 ó 2 y q es 1 ó 2, siendo 3 la suma de p y q; y en el caso de un éster mixto derivado de un ácido dicarboxílico o ácido dímero tanto p como q son 1; - - - - -

10.

R<sup>6</sup> es un grupo alquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente un grupo alquilo de C<sub>8</sub> ó C<sub>9</sub>; - - - - -

R<sup>7</sup> es H o un grupo alquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>; - - - - -

15.

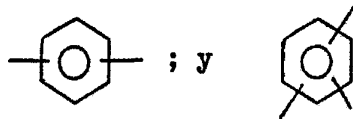
R<sup>8</sup> es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada de C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> y Z' es un residuo hidrocarbúrico saturado o insaturado derivado del ácido policarboxílico; - - - - -

Z' puede ser un residuo hidrocarbúrico de C<sub>34</sub>-C<sub>51</sub> derivado de ácidos dímeros o trímeros y/o Z' puede ser uno o más de: - - - - -

$\langle \text{CH}_2 \rangle_m$  en que m es 0 o un entero de 1 a 8;

-CH = CH- ;

5.



Los ésteres de ácido policarboxílico preferidos son ésteres mixtos de ácidos di- ó tricarboxílicos. Un éster de ácido policarboxílico especialmente preferido es el diéster de adipato mixto que comprende el monoisodecil,monoocetilfenoxipolietoxietanol (que contiene una media de 5 moles de óxido de etileno condensado) éster mixto de ácido adípico preparado por medio de un proceso convencional de esterificación de ácido. En la Tabla III, se indican datos de comportamiento de trabajo de las mezclas. - - - - -

10.

15.

Pueden también utilizarse otros ésteres de ácido adípico, por ejemplo los ésteres mixtos de ácido adípico que comprenden un éster mixto de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>/alquilfenoxi(alquilo de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>)polietoxietanol(que contiene de 1 a 20 moles de óxido de etileno condensado y, más preferentemente, de unos 1 a 5 moles de óxido de etileno condensado). Estos ésteres mixtos pueden entonces mezclarse con el aducto de amina, como se indica en la Tabla I (véase la última entrada de la columna 1 de la Tabla I). - - - - -

20.

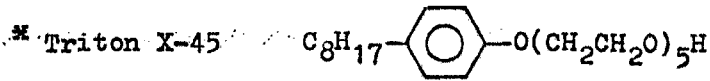
Algunos otros ácidos que pueden utilizarse para preparar los ésteres incluyen, por ejemplo, los indicados en la siguiente tabla: - - - - -

	Acido oxálico	$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$
5.	Acido malónico	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
	Acido succínico	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$
	Acido glutárico	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$
	Acido adípico	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$
	Acido pimélico	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$
10.	Acido subérico	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$
	Acido acelaico	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
	Acido sebácico	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$
	Acido maleico	$\text{cis-HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$
	Acido ftálico	$1,2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$
15.	Acido isoftálico	$1,3-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$
	Acido tereftálico	$1,4-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$
	Acido hemimelítico	$1,2,3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$
	Acido trimelítico	$1,2,4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$
	Acido trimésico	$1,3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$

20. Algunos de los alcoholes que pueden utilizarse para esterificar los ácidos anteriormente indicados incluyen, por ejemplo, los indicados en la siguiente tabla: - - - - -



	<u>Acido</u>	<u>Alcohol(es)</u>
	Malónico	Triton X-45 <sup>*</sup> /isodecilo
	Succínico	Triton X-45/isodecilo
	Sebácico	Triton X-45/isodecilo
5.	Ftálico	Triton X-45/isodecilo
	Oleico	Triton X-45/isodecilo



Los ácidos polibásicos que pueden utilizarse para proporcionar los ésteres mixtos incluyen: - - - - -

10. (a) Acidos dibásicos saturados desde oxálico a se bácico (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)  
(b) Acido maleico  
(c) Acidos ftálico, isoftálico y tereftálico  
(d) Dímeros y trímeros de ácidos grasos. - - - - -

15, Los aditivos a base de aducto de amina/éster de ácido policarboxílico pueden utilizarse en combustibles hidrocarbúricos destilados que tienen una proporción principal de un combustible básico hidrocarbúrico que destila dentro de la gama de destilación de las gasolinas. Pueden utilizarse a dosis de 20 a 300 ppm del aducto de amina mezclado con de 100 a 650 ppm del éster de ácido policarboxílico. Las dosis preferidas son de 60 a 100 ppm del aducto y de 200 a 300 ppm del éster. Las dosis combinadas de tratamiento oscilan por ello entre 120 y 950 ppm y preferentemente entre 260 y 400 ppm.

Las proporciones o cantidades de los ésteres de ácidos policarboxílicos se aplican tanto si el éster de ácido policarboxílico está totalmente esterificado con el mismo alcohol como si el éster de ácido policarboxílico está esterificado con diferentes alcoholes, en el cual caso se denomina éster de ácido mixto o éster de ácido policarboxílico mixto, por ejemplo el éster de ácido dicarboxílico mixto de la columna 1 de la Tabla I, en que se indica el éster mixto de ácido adípico esterificado con un alcohol monoisodécilico y un monoctilfenoxipolietoxietanol que contiene 5 moles de óxido de etileno. - - - - -

Como puede verse de la Tabla I, la mezcla del aducto de amina y el éster de ácido mixto de ácido adípico puede compararse muy favorablemente con el producto de aducto de amina per se (como se ha descrito en la solicitud de patente española 444.133) y con el Chevron F-310 (se considera que el componente esencial del Chevron F-310 es una amina buténica). Se observará también de la Tabla I que el Chevron F-310 se utiliza a una dosis mucho más alta (1.000 libras por 1.000 barriles de gasolina) de lo que se hace con el aducto de amina o la mezcla del aducto de amina y el éster de ácido mixto de ácido adípico. - - - - -

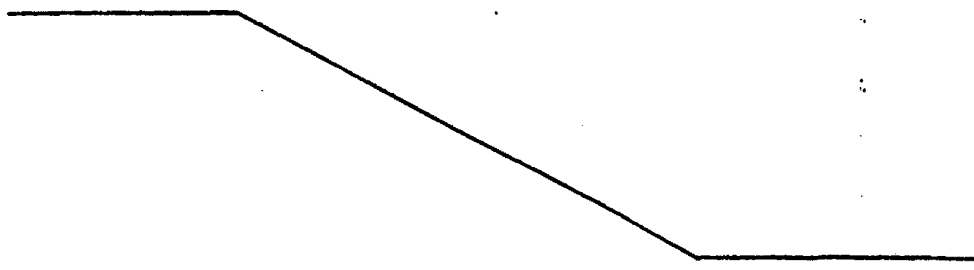


TABLA I

COMPORTAMIENTO DE LAS MEZCLAS PARA CARBURADORES

Aditivo	Dosis de tratamiento lbs/1.000 bbls de gasolina	Ensayo de detergencia de los carburadores con resopladura (A) % reducción de depósitos Gasolina plomada (MS-08)	Ensayo en el sistema de admisión (B) Un solo cilindro % reducción de depósitos Gasolina no plomada (Combustible de referencia Phillips "J")
Gasolina b́ sica de con trol	-	0	0
Chevron F-310	1.000	96	~ 99
Aducto de ami na ***	75	95	94
Mezcla de aduc to de amina *** y éster mixto de ácido adípi- co **	25/50	84, 90, 83	~ 81
	25/75	94	~ 98

\* bbls = barriles

\*\* éster mixto de ácido adípico monoisodecil, monooctilfenoxipolietoxietanol (que contiene una media de 5 moles de óxido de etileno condensado)

\*\*\* en que R<sub>1</sub> es H ó PIB<sub>H35</sub>

Los componentes poliisobutenfenol y éster de ácido policarboxílico de las mezclas aditivas descritas aquí ofrecen ventajas económicas por descenso de los costes de tratamiento de la gasolina, al tiempo que confiere propiedades beneficiosas a la gasolina. El fenol y el éster sirven para reducir el depósito porcentual en el Ensayo en el sistema de admisión y en el vehículo en que se utilizan finalmente. - -

5.

Las composiciones de aducto/éster policarboxílico, preparadas y utilizadas según la invención, pueden utilizarse como inhibidores de oxidación y como dispersantes exentos de cenizas, para el uso en aceites lubricantes. Una ventaja de los aditivos preparados y utilizados según la invención es que son no iónicos y que pueden proporcionar un alto grado de inhibición de la oxidación. Los inhibidores iónicos de oxidación, tales como las sales de ácido carboxílico y fosfórico, pueden agravar el problema de los depósitos en el sistema de admisión. - - - - -

10.

15.

Así, se proporcionan composiciones lubricantes o combustibles que pueden comprender un lubricante natural o sintético o un combustible hidrocarbúrico que tiene disuelto en el mismo composiciones de aductos preparadas y utilizadas según la invención. - - - - -

20.

Además, se proporcionan, por medio de la invención, composiciones lubricantes o combustibles que comprenden un concentrado de las composiciones de aductos. Preferentemente, la cantidad de composición de aductos es de 10% a 60% en

25.

peso del concentrado. - - - - -

Las composiciones combustibles pueden también con-  
tener uno o más de los siguientes aditivos convencionales pa  
ra combustibles. - - - - -

5. Agentes antidetonantes,  
Aceleradores del encendido,  
Mejoradores de la combustión,  
Mejoradores de la potencia,  
Facilitadores del arranque en frío,
10. Inhibidores del autoencendido,  
Antioxidantes,  
Inhibidores de las gomas,  
Inhibidores de la corrosión,  
Inhibidores de los lodos,
15. Estabilizantes del color,  
Detergentes,  
Desactivadores de metales,  
Estabilizantes,  
Estabilizantes a altas temperaturas,
20. Dispersantes,  
Estabilizantes a base de plomo tetraetilo,  
Estabilizantes de carbonilos metálicos,  
Agentes superficialmente activos,  
Modificadores o impedidores de depósitos,
25. Inhibidores de barnices,  
Lubricantes de la parte superior del cilindro,  
Eliminadores de la suciedad,

- 5. Agentes que permiten disminuir el aumento de las necesidades de octanos,  
Inhibidores del encendido superficial,  
Inhibidores del ensucio de las bujías,  
Colorantes,  
Inhibidores de la espuma,  
Mejoradores de la solubilidad de volatilidad,  
Inhibidores del olor,  
Agentes ocultantes del olor,
- 10. Agentes anticongelantes,  
Agentes decolorantes,  
Odorantes,  
Marcadores de identificación,  
Disminuidores del punto de congelación,
- 10. Supresores de la inflamabilidad.

La invención se describirá ahora más particularmente en los siguientes ejemplos que se dan sólo con fines de ilustración. - - - - -

- 15. La Tabla II presenta datos que demuestran la capacidad del componente preferido de aducto de amina de las composiciones preparadas y utilizadas según la presente invención, para controlar el aumento de las necesidades de número de octanos de un motor. Aunque el mecanismo de su actividad no está firmemente establecido, presumiblemente el aditivo actúa impidiendo la acumulación de depósitos en la cámara de combustión. - - - - -
- 20.

TABLA II

AUMENTO DE LAS NECESIDADES DEL NUMERO DE OCTANOS

<u>Aditivo</u>	<u>Dosis de tratamiento, lbs/1.000 bbls en ga- solina (no plomada)</u>	<u>* Aumento de las nece- sidades del número de octanos (C)</u>
Gasolina básic a no tratada	-	10
Producto pre- ferido (PP) (aducto de amina en que R <sub>1</sub> es H ó PIB <sub>H35</sub> )	75	5

\* Según se mide por medio del Ensayo, en motores, de los depósitos en las cámaras de combustión.

- A continuación se describe el anterior Ensayo de detergencia de los carburadores con resopladura, que demuestra una reducción porcentual de depósitos. En el Ensayo, en motores, de la detergencia de los carburadores con resopladura/Mantenimiento de la limpieza (% reducción de depósitos), se utiliza gasolina MS-08. Se utiliza combustible de referencia Phillips "J", un combustible no plomado, en el Ensayo del sistema de admisión, con un solo cilindro, % reducción de depósitos, y también en el Ensayo, en motores, de los depósitos en la cámara de combustión. - - - - -
- 5.
- 10.

VALORACION, EN ENSAYOS EN MOTORES, DE DETERGENTES CON  
DIVERSAS UTILIDADES PARA CARBURADORES

5. (A) ENSAYO, EN MOTORES, DE LA DETERGENCIA DE LOS CARBURADORES  
CON RESOPLADURA/MANTENIMIENTO DE LA LIMPIEZA

Proceso de ensayo en motores

- El Ensayo, en motores, de la detergencia de los carburadores con resopladura/Mantenimiento de la limpieza (BBCDT-KC) mide la capacidad de un aditivo de la gasolina para mantener limpia la zona del cuerpo de la mariposa del carburador y se realiza en un motor Ford 1970 351 CID V-8, provisto, por medio de un colector especial de admisión, en "Y", de dos carburadores de un solo cuerpo que pueden ajustarse y activarse independientemente. Con esta disposición puede valorarse un combustible independiente de ensayo por cada carburador, que alimenta a cuatro de los ocho cilindros por medio del colector de admisión no interconectado. Los carburadores están modificados con manguitos de aluminio amovibles a fin de facilitar que se pesen los depósitos que se acumulan en la zona del cuerpo de la mariposa. La severidad del ensayo se ajusta a un nivel apropiado por reciclado de toda la cantidad de los gases de resopladura, es decir de los gases que escapan entre el cilindro y el pistón, aproximadamente 90-110 pies cúbicos/hora, hacia la parte superior del filtro de aire, de modo que cada carburador reciba un volumen igual de estos gases. Cada carburador se ajusta para recibir, durante la primera hora de trabajo, un caudal igual de mezcla de admisión, por medio de la presión diferencial del colector de admisión y el análisis de los gases de escape por lo que se refiere a CO. Se emplean el ciclo de ensayo y las condiciones de trabajo siguientes: - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

Ciclo de ensayo :

	Fase I	650 rpm de motor, 8 min.
	Fase II	3000 rpm de motor, 1 min.
	Duración del ensayo, h	10
5.	Aire de admisión, °F	135 ± 10
	Agua de refrigeración, °F	190 ± 10
	Radiador de aceite del motor, °F	210 ± 10
	% CO en el escape	3,0 ± 0,2
10.	Resopladura, pies cúbicos/hora	90 - 110

Se mide el peso (mg) de los depósitos acumulados en el manguito de aluminio y se registra el valor medio de cuatro ensayos por aditivo o por mezcla de aditivos. - - - -

15. La gasolina utilizada en el ensayo BBCDT-KC es una gasolina MS-08 que tiene las siguientes propiedades: - - - -

Densidad:

API	59,7
P.e. a 60°F	0,74

Destilación ASTM D-86, °F:

20.	IBP	93
	10%	123
	50%	205
	90%	348
	P. E.	405
25.	% Recuperado	98
	% Residuo	1
	% Pérdida	1

	% Azufre	0,11
	Plomo, g/gal	3,08
	Composición FIA:	
5.	Aromáticos %	23,1
	Olefinas %	20,0
	Saturados %	56,9
	Estabilidad de oxidación, minutos	600+
10.	Gomas ASTM (no lavado), mg/100 ml	1,0
	Número de octanos de investigación	95,0
	% H	13,10
	% C	86,61
15.	H/C	1,80

Se describe a continuación el Ensayo de depósitos del sistema de admisión, que demuestra el % de reducción de depósitos. -----

20. (B) ENSAYO, EN MOTORES, DE LOS DEPOSITOS EN LOS SISTEMAS DE ADMISION

---

Proceso de ensayo en motores

25. El Ensayo de depósitos en los sistemas de admisión (ISDT), que se utiliza para valorar la capacidad de los aditivos de gasolina o de las mezclas de aditivos para controlar los depósitos en el sistema de admisión se realiza utilizando un motor nuevo Briggs and Stratton refrigerado por aire, de un solo cilindro, de 4 ciclos y de 2,5 H.P. para cada ensayo.

El motor se hace funcionar durante 150 horas a 3.000 rpm y con una carga de 4,2 pies.libra, con un paro de 1 hora cada 10 horas para comprobar el nivel de aceite. Las medidas de emisión de escape de monóxido de carbono se realizan cada hora para asegurarse de que se mantiene una relación constante de aire a combustible (A/C). - - - - -

5. Al acabarse una serie de ensayos, el motor se desmonta parcialmente y se examinan la válvula y el conducto de admisión, recogiendo y pesándose los depósitos de la válvula y del conducto. - - - - -

10. Se describe a continuación el proceso de ensayo utilizado para medir el aumento de las necesidades de número de octanos, es decir el Ensayo en motores, de depósitos en la cámara de combustión. - - - - -

15. (C) ENSAYO, EN MOTORES, DE DEPOSITOS EN LA CAMARA DE COMBUSTION

---

Proceso de ensayo en motores

20. El ensayo, en motores, de depósitos en la cámara de combustión (CCDET) se utiliza para valorar la capacidad de un aditivo o de una mezcla de aditivos de gasolina para controlar o reducir el aumento de necesidades del número de octanos (ONRI) en un motor de combustión interna. El ensayo se realiza con el uso de un motor Chevrolet 1972, 350 CID V-8, provisto de un carburador de dos cuerpos y de una transmisión Turbo Hydromatic 350 1972 que está acoplada a un dinamómetro

25.

1014-2 WIG provisto de un volante de inercia de 200,3 libras.pie<sup>2</sup>. Se emplean las siguientes condiciones de ciclo de ensayo y de trabajo y estas condiciones están destinadas a simular un taxi urbano. - - - - -

5. Ciclo de ensayo
- |                                  |   |
|----------------------------------|---|
| Fase I                           | Arranque-ralentí, 650-750 rpm   |
| Fase II                          | Acelera-paso 1 a 2, 5,5 seg,<br>2900-3000 rpm                                 |
| Fase III                         | Acelera-paso 2 a 3, 9,5 seg,<br>2800-2900 rpm                                 |
| 10. Fase IV                      | Tercera velocidad, 10,0 seg,<br>2600 rpm                                      |
| Fase V                           | Desacelera a ralentí, 15,0 seg  |
| Duración del ensayo              | 200 h   |
| 15. Consumo de combustible       | 1000 galones (combustible de referencia Phillips "J", combustible no plomado) |
| Aire de admisión, °F             | Ambiente  |
| 20. Agua de refrigeración, °F    | 180   |
| Radiador de aceite del motor, °F | 220 ± 10  |

25. Las necesidades del número de octanos se determinan con un intervalo de 24 h bajo las siguientes condiciones del motor: Transmisión en tercera velocidad, estando la velocidad del árbol de salida controlada a 1500 rpm y la mariposa del motor totalmente abierta. Las necesidades del número de octanos del motor se determinan a oídas en función de los

combustibles primarios de referencia, es decir que el motor se hace funcionar con una serie de mezclas de isooctano y n-heptano de un número de octanos conocido hasta que se percibe un golpeteo audible. La mezcla normalizada de menor número de octanos a la que el motor no golpetea se registra como necesidades del número de octanos. El aumento de las necesidades del número de octanos es entonces la diferencia entre las necesidades iniciales del número de octanos y las necesidades finales del número de octanos para un ensayo particular. - - - - -

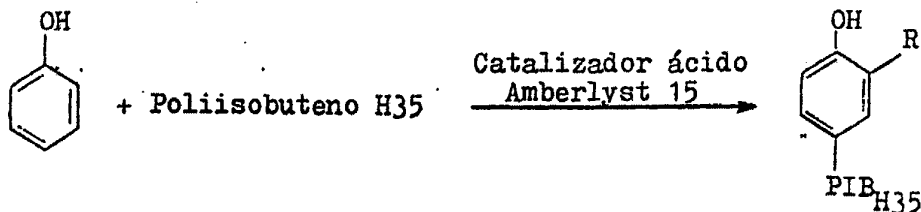
El siguiente Ejemplo 1 ilustra la preparación del aducto de amina adecuado para el uso en las composiciones preparadas y utilizadas según la invención. - - - - -

En el Ejemplo 1 y en toda la memoria y las reivindicaciones, todas las partes y porcentajes lo son en peso a menos que se indique de otra forma. - - - - -

Ejemplo 1

(Parte A) Poliisobuteno H35 fenol

Reacción:



P.M. 94 ~ 660

~ 754

(P. M. = Peso molecular)

(P.M. Teórico)

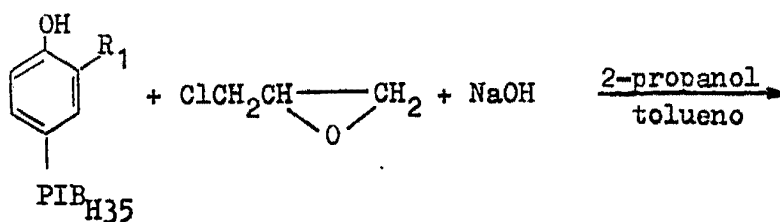
El producto es en realidad una mezcla de fenoles alquilizados con un peso molecular medio de 548 basado en el análisis de oxígeno (2,92%) y de 556 calculado a partir de parámetros espectrales de UV. - - - - -

5. Se describe a continuación el proceso experimental: - - - - -

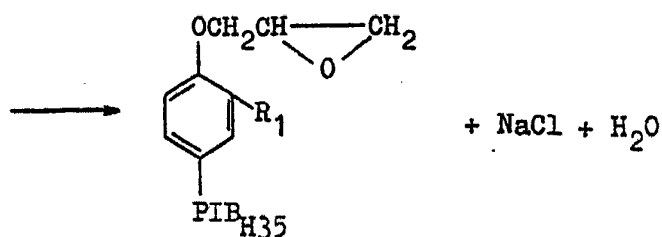
10. En un matraz de 5 litros y 3 cuellos, equipado con termómetro, agitador mecánico y condensador de reflujo y una trampa Dean-Stark, se introdujeron 1.920 g (2,9 moles) de poliisobuteno H35 (Amoco), 564 g (6 moles) de fenol, 200 g de catalizador ácido Amberlyst 15 y 550 ml de hexano. La mezcla agitada se calentó a reflujo (temperatura del recipiente: 100-107°C) bajo una atmósfera de nitrógeno durante 24 horas, durante el cual tiempo se separaron 5,4 ml de agua. Después de enfriar a 60-80°C, la mezcla se filtró para eliminar los gránulos de resina, lavándose estos últimos con hexano, y el filtrado se sometió a concentración al vacío con una temperatura del recipiente de 160°C. Se obtuvieron 1.971,4 g de residuo de producto que tenía un contenido de oxígeno de 2,92% (teórico: 2,12%). - - - - -

(Parte B) 1,2-epoxi-3- $\bar{p}$ -(H35-poliisobutil)fenoxi7propano

Reacción:



P.M. ~754 92,5 40

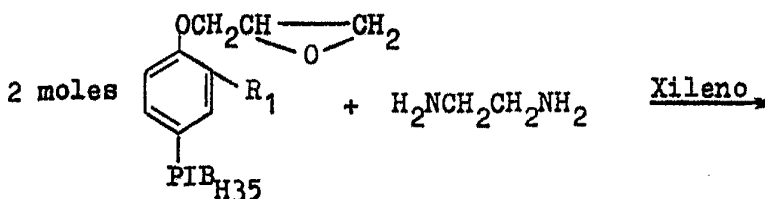


~810

- En un matraz de 5 litros y 3 cuellos, provisto de termómetro, agitador mecánico, embudo de adición y condensador de reflujo, se introdujeron 973 g (1,75 moles, basado en el 2,92% de oxígeno) de poliisobuteno H35 fenol, 72 g (1,75 moles, basado en el análisis de 97,4%) de gránulos de hidróxido sódico, 450 ml de 2-propanol y 450 ml de tolueno. La mezcla agitada se calentó bajo una atmósfera de nitrógeno a 84-90°C durante 1 hora para efectuar la disolución de la base. Entonces se añadió gota a gota epiclorhidrina (161,9 g, 1,75 moles) a 60°C durante 2,5 horas, a lo que siguió un período de mantenimiento a 70°C. La mezcla de reacción se enfrió entonces y se filtró y la sal (107 g en seco) se lavó con tolueno. El filtrado se separó (100°C/15 mm) para dar 1.075,3 g de residuo producto. - - - - -

15. (Parte C) N,N<sup>1</sup>-bis[3-(p-H35-poliisobutilfenoxi)-2-hidroxi]propil]etilendiamina

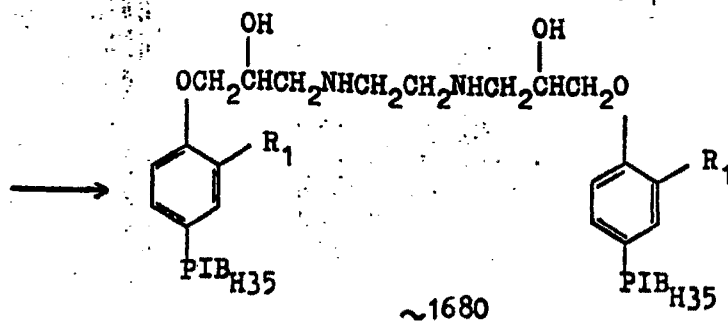
Reacción:



P.M. ~810

60,1

II



5. Una mezcla de 1.018,4 g del anterior epóxido, 122,6 g (2,04 moles) de etilendiamina y xileno (700 ml) se calentó a reflujo (131-136°C) con agitación bajo una atmósfera de nitrógeno durante 18 horas. Después de separación al vacío (18 mm, a una temperatura del recipiente de 120°C), se obtuvieron 1.053,4 g de residuo turbido que se filtró a través de un lecho de Celite 545 en un embudo Buchner calentado al vapor para dar un producto transparente, amarillo y viscoso. - - - - -

10. El producto preparado de esta forma tenía 1,26% de N básico (teórico 1,67%) y 5,26% de O (teórico 3,81%). - - -

N O T A

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

15. REIVINDICACIONES

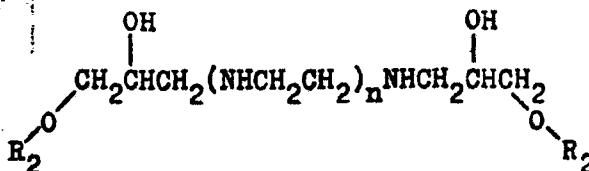
1.- Perfeccionamientos en el objeto de la patente 444.133, por Procedimiento para preparar aductos amínicos,

II

caracterizados por proceder a la incorporación conjunta de (a) el producto de reacción de por lo menos dos miembros elegidos del grupo formado por alquilfenoles, epiclorhidrinas y aminas, y (b) por lo menos un éster de ácido policarboxílico.

5.

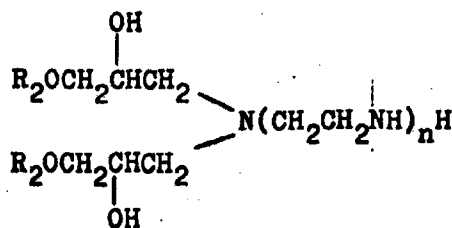
2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados por actuar de forma que el componente (a) sea un aducto de la fórmula: -----



en que n es un entero de 1 a 5 y R<sub>2</sub> es un anillo bencénico alquilsustituido.

10.

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados por actuar de forma que el componente (a) sea un aducto de la fórmula: -----



en que n es un entero de 1 a 5 y R<sub>2</sub> es un anillo bencénico al

quilsustituido. - - - - -

5. 4.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados por actuar de forma que el componente (a) sea un aducto de poliisobutil- o poliisopropilfenol/epiclorhidrina/amina. - - - - -

10. 5.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por actuar de forma que el componente (a) sea un aducto de para- (y opcionalmente orto-)poliisobutil- o poliisopropilfenol/epiclorhidrina/amina. - - - - -

15. 6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4 ó 5, caracterizados porque el grupo poliisobutilo o poliisopropilo del aducto de amina tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 2000. - - - - -

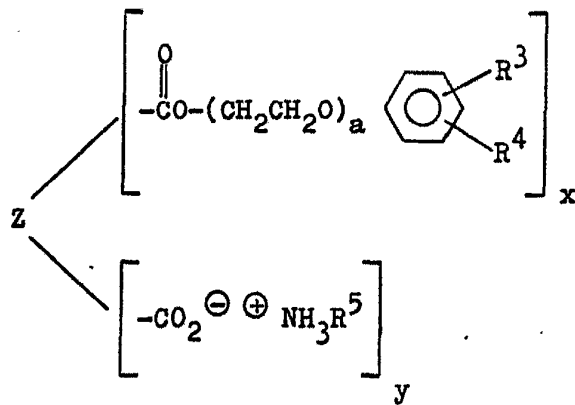
20. 7.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizados por actuar de forma que el componente (a) sea un aducto de poliisobutilfenol/epiclorhidrina/amina en que el grupo poliisobutilo tiene un peso molecular medio numérico de unos 670. - - - - -

20. 8.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la amina es una etilenamina. - - - - -

9.- Perfeccionamientos según la reivindicación 8, caracterizados porque la etilenamina tiene de 1 a 5 grupos etileno. - - - - -

10.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la amina es etilendiamina o dietilentriamina. - - - - -

5. 11.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el éster de ácido policarboxílico comprende por lo menos un sal carboxilato alquilamónico-alquilfenoléster etoxilado de un ácido dímero o trímero o una mezcla de los mismos, de la fórmula:



10. en que a es un número medio de 1 a 12,5 y en el caso de un ácido trímero: - - - - -

x es 1 ó 2; y

y es 1 ó 2, siendo 3 la suma de x e y;

y en el caso de un sal-éster derivado de un ácido dímero, tanto x como y son 1; - - - - -

15.  $\text{R}^3$  es un grupo alquilo de  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ ;

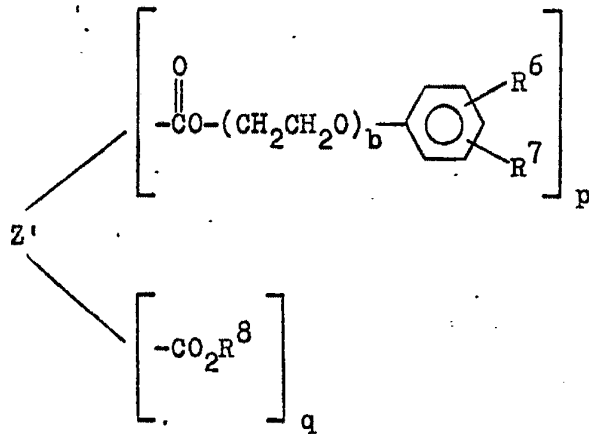
$\text{R}^4$  es H o un grupo alquilo de  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ ;

R<sup>5</sup> es un grupo alquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> que puede ser de cadena recta o ramificada o un grupo alquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub> sustituido con amina; y -----

5. Z es un residuo hidrocarbúrico saturado o insaturado de C<sub>34</sub>-C<sub>51</sub> del ácido. -----

12.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizados porque el componente (b) es un éster mixto. -----

10. 13.- Perfeccionamientos según la reivindicación 12, caracterizados porque el componente (b) comprende por lo menos un éster de la fórmula: -----



15. en que b es un número medio de 1 a 20 y en el caso de un éster mixto derivado de un ácido tricarboxílico o un ácido trímero, p es 1 ó 2 y q es 1 ó 2, siendo 3 la suma de p y q; y en el caso de un éster mixto derivado de un ácido dicarboxílico o ácido dímero tanto p como q son 1; -----

$R^6$  es un grupo alquilo de  $C_4-C_{20}$ ;

$R^7$  es H o un grupo alquilo de  $C_4-C_{20}$ ;

$R^8$  es un grupo alquilo de cadena recta o ramificada de  $C_1-C_{24}$ ; y -----

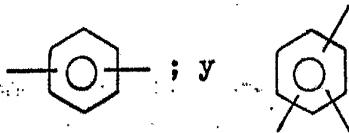
5.  $Z'$  es un residuo hidrocarbúrico saturado o insaturado del ácido. -----

14.- Perfeccionamientos según la reivindicación 13, caracterizados porque  $Z'$  es un residuo hidrocarbúrico de  $C_{34}-C_{51}$  derivado de un ácido dímero o trímero. -----

10. 15.- Perfeccionamientos según la reivindicación 13, caracterizados porque  $Z'$  es uno o más de: -----

$(-CH_2)_m$  en que m es 0 ó un entero de 1 a 8;

$-CH = CH-$  ;



15. 16.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizados porque el componente (b) comprende una mezcla de por lo menos un sal-éster como se ha descrito en la reivindicación 11 y por lo menos un éster mixto como se ha descrito en cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15. -----

20. 17.- Perfeccionamientos según cualquiera de las rei

vindicaciones 12, 13 ó 15, caracterizados porque el componente (b) comprende un monoalquilfenoxipolietoxietanol que contiene una media de 5 moles de óxido de etileno condensado/éster mixto monoisodecílico de ácido adípico. - - - - -

5. 18.- Perfeccionamientos del tipo general enunciado en la reivindicación 1, caracterizados porque incluyen la preparación de una composición lubricante o combustible que comprende un lubricante natural o sintético o un combustible hidrocarbúrico que tiene disuelto en el mismo una composición como la preparada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17. - - - - -

10. 19.- Perfeccionamientos según la reivindicación 18, caracterizados porque se actúa de forma que la composición lubricante o combustible comprenda un concentrado de composición de aducto como la preparada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17. - - - - -

15. 20.- Perfeccionamientos según la reivindicación 19, caracterizados porque se actúa de forma que el concentrado contenga de 10% a 60% en peso de composición de aductos como la preparada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17. - - - - -

20. 21.- Perfeccionamientos según la reivindicación 18, caracterizados porque se actúa de forma que la composición comprenda una cantidad principal de un combustible hidrocarbúrico destilado que comprende una cantidad principal de

25.

II

un combustible básico hidrocarbúrico que destila dentro de la gama de destilación de la gasolina y una cantidad menor de composición de aducto como la preparada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17. - - - - -

5. 22.- Perfeccionamientos según la reivindicación 18 ó 21, caracterizados porque la cantidad de composición de aducto como la preparada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, es de 20 a 300 ppm en peso del componente (a) y de 100 a 650 ppm en peso del componente (b). - - - - -

10. 23.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 18, 21 y 22, caracterizados porque se actúa de forma que la composición lubricante o combustible contenga también otro u otros aditivos. - - - - -

15. 24.- "PERFECCIONAMIENTOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE 444.133, POR PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ADUCTOS AMINICOS".

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

MADRID, 15 JUL. 1976  
P.A. M. CURELL SUÑOL



mcm.