

196 ENE 1963

304629

- P.- 27.739

FDP. 3516/BB.6523



Rehecha I

304629

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 3 de Octubre de 1964, con el núm. 304.629

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 800 North Lindberg Boulevard, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE DETERGENTES PARA COMPOSICIONES LUBRICANTES"

---

Esta invención se refiere a ciertas imidazolininas y bis-imidazolininas nuevas, útiles como detergentes en composiciones lubricantes.

5

Bajo las condiciones que hoy día se dan en la conducción del automóvil (es decir, la llamada conducción de parada y arranque), los motores de automóviles no alcanzan sus más deseables y eficientes temperaturas de operación. Como resultado, se forman grandes cantidades de productos insolubles en aceite, que eventualmente encuentran el camino hasta el cárter fluyendo hasta sobrepasar

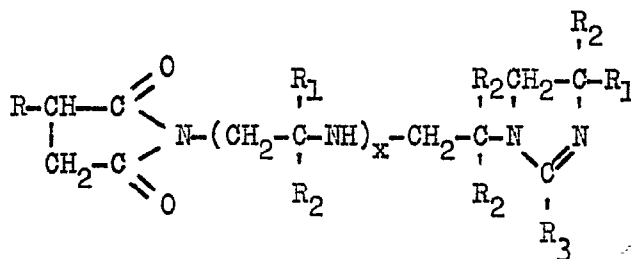
10



los segmentos del pistón. Puesto que la mayoría de estos productos son insolubles en aceite, tienden a depositarse en las piezas internas del motor, dando como resultado un funcionamiento posterior ineficaz del motor. Actualmente, en la práctica, la deposición de los productos de oxidación se minimiza incorporando detergentes en los aceites lubricantes, lo que mantiene dispersos los productos de oxidación. Generalmente, los detergentes en uso hoy día son compuestos que contienen metales. El uso de detergentes que contienen metales, sin embargo, no ha sido totalmente satisfactorio, ya que tales detergentes forman depósitos de ceniza en las cámaras de combustión de los motores, ensuciando las bujías, y creando otros problemas, tales como la ignición prematura (autoencendido).

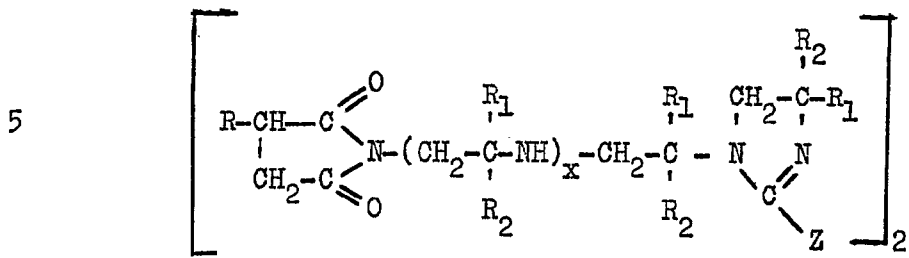
Se ha encontrado ahora que los problemas asociados con el uso de detergentes que contienen metales, pueden evitarse con el uso de ciertas imidazolininas nuevas, que son detergentes o dispersantes no metálicos o sin cenizas. Las nuevas imidazolininas que son el objeto de la presente invención, son también útiles como inhibidores de oxidación en motores de combustión interna y similares, y en composiciones de combustible a base de gasolina.

Las nuevas mono-imidazolininas de esta invención pueden ser representadas por la estructura





y las bis-imidazolininas pueden ser representadas por la estructura



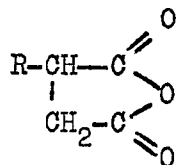
10 donde R es un radical polialquénilo que tiene un peso molecular de desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 2500, preferiblemente de aproximadamente 800 a aproximadamente 1500; R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> están seleccionados del grupo que consta de hidrógeno y un radical metilo; R<sub>3</sub> está seleccionado entre hidrógeno, un alcoholilo, cicloalcoholilo de alcoholilo sustituido, alquénilo, alquénilo sustituido, arilo, arilo sustituido o radical heterocíclico, y puede contener de uno a veinte átomos de carbono; x es un número entero de 0 a 3; y Z está seleccionado entre alcoholileno y alquénileno. Por conveniencia, la palabra imidazolina, tal como aquí se emplea, se aplica comprendiendo tanto las mono- como las bis-imidazolininas.

15

20

Las imidazolininas de esta invención pueden ser preparadas haciendo reaccionar

25 (a) un anhídrido polialquénilsuccínico, representado por la estructura

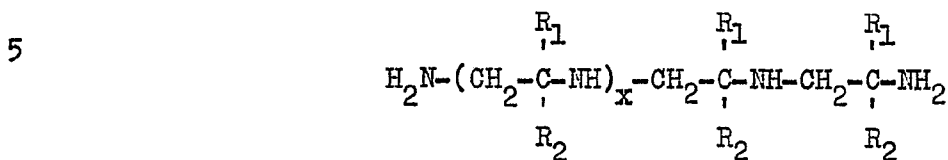


30 o el ácido del mismo, con

4629

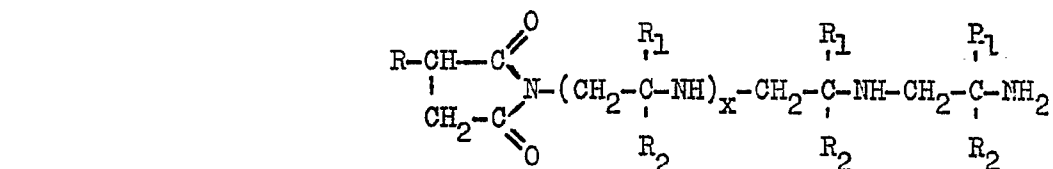


(b) una polietilenopoliamina (a la que aquí se hace referencia como una poliamina), representada por la estructura



para producir

10 un producto intermedio, una imida, representada por la estructura



que después es hecha reaccionar con

(c) un ácido carboxílico, es decir

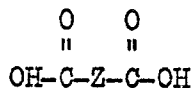
(i) un ácido monocarboxílico representado por la estructura



o el anhídrido del mismo

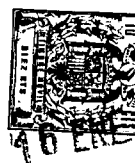
o

25 (ii) un ácido dicarboxílico representado por la estructura



o el anhídrido del mismo,

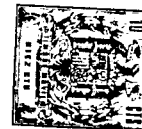
30 donde R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, x y Z tienen los significados ante-



riormente descritos. Las relaciones molares de (a):(b):(c) han de ser aproximadamente 1:1:1, respectivamente, para preparar mono-imidazolinas, y aproximadamente 2:2:1 respectivamente, para preparar bis-imidazolinas. No obstante, cuando se usa el anhídrido del ácido en lugar del ácido carboxílico, la relación molar de (a):(b):(c) será aproximadamente de 1:1:0,5 respectivamente, en el caso de mono-imidazolinas, y de 2:2:0,5 respectivamente, en el caso de las bis-imidazolinas.

Los anhídridos polialquenilsuccínicos útiles en la preparación de las imidazolinas de esta invención pueden ser preparados a partir de una olefina o polímero de olefina y anhídrido maleico. Se usa preferiblemente un polímero de una olefina inferior, o un copolímero de olefinas inferiores, por ejemplo polímeros de etileno, propileno, butileno, isobutileno y copolímeros o mezclas de los mismos, que tengan un peso molecular de desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 2500, pero preferiblemente de aproximadamente 800 a aproximadamente 1500. La preparación de los anhídridos polialquenilsuccínicos se realiza de la mejor manera a temperaturas del orden de aproximadamente 150 °C a 250 °C, haciendo reaccionar anhídrido maleico con el polímero de olefina en relaciones molares de desde 1:1 hasta aproximadamente 5:1, respectivamente. Puesto que la reacción entre la olefina y el anhídrido maleico puede no ser completa, el anhídrido polialquenilsuccínico resultante puede contener algo de olefina sin reaccionar, que puede dejarse estar como diluyente con efectos no perniciosos sobre el comportamiento de los compuestos de esta invención.

314624



Ejemplos típicos no limitantes de las poliaminas que pueden ser usadas en la preparación de los compuestos de esta invención son la dietilenotriamina, di(metiletileno)triamina, trietilenotetramina, tri(metiletileno)tetramina, tri(etiletileno)tetramina, tetraetilenopentamina y pentaetilenohexamina.

En el caso de los ácidos monocarboxílicos útiles en la preparación de las mono-imidazolininas de esta invención, los siguientes son representativos.

10 a) Ácidos monocarboxílicos alifáticos

(i) En los que  $R_3$  es un radical alcohol o alcohol sustituido

15 ácido fórmico, ácido acético, ácido fluoroacético, ácido propiónico, ácido beta-cloropropiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido nitroisobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido deca-  
20 noico, ácido dodecanoico, ácido undecanoico, ácido tetradecanoico, ácido hexadecanoico, ácido heptadecanoico, ácido octadecanoico, ácido eicosanoico, ácido docosánico y ácido triacontanoico.

(ii) En los que  $R_3$  es un radical alqueno o alqueno sustituido

25 ácido buténico, ácido penténico, ácido hexénico, ácido teracrílico, ácido hipogeico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido linoleico, ácido alfa-eleosteárico, ácido beta-eleosteárico, ácido alfa-linolénico, ácido acrílico, ácido beta-cloroacrílico, ácido metacrílico, ácido  
30 crotónico, ácido isocrotónico, ácido 3-butenoico

314629



noico, ácido angélico, ácido senecioico, ácido hidrosórbico, ácido sórbico y ácido tetradecenoico.

(b) Acidos monocarboxílicos alicíclicos

5 ácido ciclopropanocarboxílico, ácido ciclopentano  
carboxílico, ácido ciclohexanoico, ácido hidrocá  
rico, ácido chaulmógrico, ácido nafténico, ácido  
2,3,4,5-tetrahidrobenzoico y ácido ciclodecaocar  
boxílico.

10 (c) Acidos monocarboxílicos aromáticos

ácido benzoico, ácido 1-naftoico, ácido 2-naftoico,  
ácido o-toluico, ácido m-toluico, ácido p-toluico,  
ácido o-clorobenzoico, ácido m-clorobenzoico, áci  
do p-clorobenzoico, ácido 2,3-dibromobenzoico,  
15 ácido 3,4-diclorobenzoico, ácido o-nitrobenzoico,  
ácido m-nitrobenzoico, ácido p-nitrobenzoico, áci  
do 2,3-dinitrobenzoico, ácido salicílico, ácido  
m-hidroxibenzoico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido  
gálico, ácido anísico, ácido fenilacético y ácido  
20 beta-fenilpropiónico.

(d) Acidos monocarboxílicos heterocíclicos

ácido picolínico, ácido nicotínico, ácido furila  
crílico, ácido pipérico, ácido indoxílico, ácido  
3-indolacético, ácido cinconínico, ácido furoico,  
25 ácido 2-tiofenocarboxílico, ácido 2-pirrolcarbo  
xílico, ácido 9-acridancarboxílico, ácido quinál  
dico, ácido piraziónico, y ácido antipírico.

En el caso de los ácidos dicarboxílicos útiles  
en la preparación de las bis-imidazolinas de esta inven  
30 ción, los siguientes son representativos:

304629



(a) Ácidos dicarboxílicos alifáticos

(i) En los que Z es un radical alcohileno

5 ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico,  
ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico,  
ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico,  
ácido brasílico y ácido tápsico.

(ii) En los que Z es un radical alquenileno

10 ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutacónico,  
ácido citracónico, ácido itacónico, ácido etileno  
malónico, ácido mesacónico, ácido alilmalónico,  
ácido alilsuccínico, ácido teracónico, ácido xe-  
rónico y ácido cetilmalónico.

También se estudia aquí el empleo de ácidos po-  
licarboxílicos diméricos y triméricos, para producir las  
15 bis-imidazolinas de la presente invención. Cuando dos mo-  
léculas iguales o desiguales de un ácido graso monocarbo-  
xílico polietenoide se condensa para formar un ácido di-  
carboxílico, el producto es por definición un ácido díme-  
ro, o se dice que el ácido carboxílico se ha dimerizado.  
20 En general, los ácidos dímeros adecuados para el uso en  
esta invención, son producidos por la condensación de  
dos ácidos monocarboxílicos alifáticos no saturados, igua-  
les o desiguales, que tienen entre aproximadamente 16 y  
aproximadamente 18 átomos de carbono por molécula, ejem-  
25 plos de los cuales comprenden

ácido  $\triangle$  9,11-hexadecadienoico  
ácido  $\triangle$  9,12-heptadecadienoico  
ácido  $\triangle$  8,12-octadecadienoico  
ácido  $\triangle$  9,11-octadecadienoico  
30 ácido  $\triangle$  9,12-octadecadienoico (ácido linoleico)



ácido  $\Delta$  9,13-octadecadienoico

ácido  $\Delta$  9,11,13-octadecatrienoico

ácido  $\Delta$  9,12,15-octadecatrienoico (ácido linoleico)

5            Para proveer un medio de reacción y para facilitar la separación del agua de reacción, tanto en la preparación del producto intermedio como también en la preparación de la imidazolina, puede usarse un disolvente hidrocarbonado, por ejemplo tolueno o xileno. De forma similar, la preparación de las imidazolinas de la presente invención puede llevarse a cabo en una disolución o dispersión en aceite mineral. El aceite mineral puede ser usado sólo o en combinación con un disolvente hidrocarbonado. Las temperaturas adecuadas para preparar las imidazolinas a presión atmosférica son del orden de 80 °C a 220 °C, preferiblemente de 125 °C a 200 °C.

10

15

La técnica ha descrito muchos materiales que son útiles como aditivos para aceites, algunos de los cuales parecerían estar estrechamente relacionados con los productos de la presente invención. Así, la patente de United States Nº. 2.568.876 se refiere a los productos de reacción de polialcoholeno-poliaminas N-aciladas con anhídridos de ácido alquenilsuccínico, y propone el uso de dichos productos de reacción como inhibidores de corrosión para lubricantes. En dicha patente los productos de reacción se preparan haciendo reaccionar en primer lugar un ácido monocarboxílico con un polialcoholeno, para formar un producto intermedio de composición desconocida, y haciendo reaccionar después el producto intermedio con un anhídrido de ácido alquenilsuccínico, para formar un producto de reacción no identificable. En este procedimiento, los po-

20

25

30



seedores de la patente señalan que es esencial mantener las relaciones molares de las sustancias que reaccionan en una proporción tal que quede al menos un átomo de nitrógeno sin reaccionar en la polialcohileno-  
5 ra la reacción posterior con el anhídrido de ácido alqueni-  
nilsuccínico; así, una relación molar de 1:1:1 es una excepción, más bien que la regla. Las relaciones molares preferidas para obtener los productos de reacción son las  
10 obtenidas haciendo reaccionar un ácido monocarboxílico  
con una polialcohileno-  
poliamina, en una proporción molar que varía entre aproximadamente uno y  $(x-1)$  a uno, respectivamente, donde  $x$  representa el número de átomos de nitrógeno en la polialcohileno-  
15 poliamina, para producir un producto intermedio, y haciendo reaccionar un anhídrido  
de ácido alqueni-  
succínico con dicho producto intermedio, en una proporción molar que varía entre aproximadamente  
20  $(x-1)$  y aproximadamente uno a uno, respectivamente, siendo la suma del número de moles de dicho ácido monocarboxílico y de dicho anhídrido de ácido alqueni-  
succínico que se hacen reaccionar con cada mol de dicha polialcohileno-  
25 poliamina, no mayor que  $x$ . Los poseedores de la patente creyeron que la primera molécula del ácido monocarboxílico que se hacía reaccionar con la polietileno-  
poliamina, se condensaba con ambos átomos de nitrógeno, uno terminal  
y el adyacente a él, para formar un anillo de imidazolina. Las restantes moléculas de ácido monocarboxílico reaccionarían después con los restantes átomos de nitrógeno para  
30 formar derivados acilados. Sin embargo, en cualquier caso, el resultado era todavía un producto mixto cuya composición no podía determinarse.



Por el contrario, las imidazolinas de la presente invención, que son compuestos definidos y no composiciones o mezclas no identificadas, se preparan haciendo reaccionar (a) un anhídrido polialquenilsuccínico y (b) una polietilenopoliamina, para formar una imida, que después se hace reaccionar con (c) un ácido monocarboxílico para formar las imidazolinas de la presente invención. Es importante hacer reaccionar (a):(b):(c) en relaciones molares de esencialmente 1:1:1, respectivamente.

Son obvias otras distinciones entre los productos de la patente U.S. 2.568.876 y las imidazolinas de la presente invención. Por ejemplo, el grupo alquenilo unido al anhídrido de ácido succínico que reacciona de la técnica anterior, se describe solamente como siendo un monómero de longitud indefinida, que tiene preferiblemente entre aproximadamente 8 y aproximadamente 18 átomos de carbono por radical alquenilo, mientras que un requerimiento específico de la presente invención es usar un anhídrido de ácido polialquenilsuccínico que reacciona, teniendo el grupo alquenilo un peso molecular medio comprendido entre 500 y 2500. Se cree que este grupo polialquenilo es el responsable de la alta solubilidad de las imidazolinas de la presente invención, lo que es una característica deseable de un detergente para aceite.

Existen aún otras distinciones entre las sustancias que reaccionan empleadas en la presente invención y las de la patente United States N<sup>o</sup>. 2.568.876. Mientras la patente U.S. 2.568.876 expone también el uso de una polialcohileno-poliamina en la preparación de los productos de reacción en ella descritos, solamente se usan polieti-



lenopoliaminas para preparar los compuestos de la presente invención, porque solamente ellas producen el característico anillo de imidazolina de tales compuestos cuando se hacen reaccionar con un ácido monocarboxílico reaccionante. Si se utilizasen polialcohlenopoliaminas distintas de la polietilenopoliamina, el producto final no estaría dentro del objeto de la presente invención.

Otra distinción aún radica en la diferencia de utilidad de los productos de la patente U.S. Nº. 2.568.876, comparada con la utilidad de los compuestos presentes. Los productos de reacción de la patente U.S. 2.568.876 son útiles solamente como inhibidores de corrosión y no muestran cualidades detergentes, mientras que las imidazolinas de la presente invención son excelentes detergentes sin cenizas.

Un procedimiento general detallado para preparar las imidazolinas de la presente invención es como sigue:

A un dispositivo convencional de reacción de vidrio, provisto de un agitador, entrada de materia prima, salida de producto, condensador de reflujo, purgador Dean-Stark, medios de calefacción y termómetro, que contiene una poliamina en un disolvente, y con el agitador en funcionamiento, se añade lentamente anhídrido, o ácido, polialquenilsuccínico. Después se calienta la mezcla resultante a reflujo durante aproximadamente dos o tres horas, mientras se separa el agua formada por la reacción, para producir una imida como se ha descrito arriba. Después se enfría la masa de reacción y se añade un ácido carboxílico.



La mezcla resultante se calienta a reflujo durante un tiempo suficiente para completar la reacción, mientras se elimina simultáneamente el agua formada por la reacción. Después de ello se separa el disolvente para dejar una imidazolina de la presente invención.

Puede hacerse una variante de la anterior preparación añadiendo, con mezclado, el anhídrido, o ácido, polialquenilsuccínico lentamente a la poliamina, y continuando después la última adición con una carga de ácido carboxílico. Un mezclado y calefacción subsiguiente de la mezcla hasta reflujo, y la separación del agua formada por la reacción, daría como resultado la producción de la correspondiente imidazolina.

Otra variación todavía sería añadir lentamente el anhídrido, o ácido polialquenilsuccínico y la poliamina al dispositivo de reacción, y en cantidades estequiométricas cuidadosamente reguladas (esto es, en una relación molar de esencialmente 1:1, respectivamente). Podría ser calentada después la mezcla hasta reflujo, y separada el agua formada. Subsiguientemente podría ser cargado en la mezcla el ácido carboxílico, y continuado el reflujo hasta que hubiere cesado el desprendimiento de agua, dando una imidazolina. Este procedimiento es especialmente bueno cuando se desea reducir a un mínimo la cantidad de amina en exceso que queda sin reaccionar.

La preparación de las imidazolinias específicas de esta invención se ilustra con los siguientes ejemplos no limitantes, en los que las partes son partes en peso, a menos que se indique otra cosa.

31129



### Ejemplo 1

En un dispositivo de reacción convencional de vidrio, equipado de lo descrito anteriormente, fueron cargadas 14,5 partes de dietilenotriamina (0,1412 moles) en 50 ml. de tolueno. Con el agitador en funcionamiento, fueron cargadas lentamente 188,6 partes (0,1412 moles) de anhídrido polibutenilsuccínico en 50 ml. de tolueno, en el que el grupo polialquenilo tenía un peso molecular medio de aproximadamente 980, después de lo cual fue calentada la mezcla resultante hasta aproximadamente 125 °C (reflujo) durante dos horas aproximadamente. El agua, subproducto, fue separada a medida que era formada por la reacción.

Después de enfriar la mezcla de reacción anterior hasta aproximadamente 70 °C, se añadieron 8,5 partes de ácido acético (0,1412 moles). El reflujo fue después continuado hasta que hubo cesado el desprendimiento de y su recogida.

El tolueno fue separado bajo vacío para dar 188 partes de 2-metil-1- [polibutenil(980)succinimidoetil] -2-imidazolina, que analizada dio 2,77 % de nitrógeno, y que tenía un índice de base de 0,71.

### Ejemplo 2

En un recipiente de reacción adecuado, provisto de lo descrito anteriormente, que contenía 90,8 partes de tetraetilenopentamina (0,48 moles) en 200 ml. de tolueno, fueron cargadas 640 partes de anhídrido polibutenil (980)succínico en 50 ml. de tolueno. Esta mezcla de reacción fue calentada hasta reflujo, y mantenida a reflujo



15 Ene

durante dos horas aproximadamente con agitación, hasta que cesó el desprendimiento y recogida de agua.

5 La mezcla de reacción fue enfriada hasta aproximadamente 75° C, y se añadieron después 167,8 partes de ácido nafténico (0,48 moles). Se continuó el reflujo hasta que hubo cesado el desprendimiento y recogida del agua de la reacción.

10 El tolueno fue separado bajo vacío para dar 173 partes de 1- $\sphericalangle$ 8-(polibutenil(980)succinimido)-3,6-diazaocetil $\sphericalangle$ -2-naftenil-2-imidazolina, que analizada dio 2,34 % de nitrógeno con un índice de base de 1,36.

#### Ejemplo 3

15 De la manera del Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 810 partes de anhídrido polibutenil(980)succínico (0,64 moles), con 65,9 partes de dietilenotriamina (0,64 moles) en 300 ml. de tolueno.

20 Después de suficiente reflujo con recogida de toda el agua subproducto, fue enfriada la mezcla de reacción, y se añadieron lentamente 181 partes de ácido oleico (0,64 moles). El reflujo fue continuado hasta que cesó el desprendimiento y recogida de agua. El tolueno fue retirado para dar 1013 partes de 1- $\sphericalangle$ 2-(polibutenil(980)-succinimido)etil $\sphericalangle$ -2-heptadecenil-2-imidazolina, que analizada dio 2,21 % de nitrógeno con un índice de base de 0,68.

#### Ejemplo 4

30 De la manera del Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 1600 partes de anhídrido polibutenil(980)succínico



con 175 partes de trietilenotetramina en 150 ml. de tolueno.

5 La mezcla de reacción fue calentada hasta reflujo y sometida a reflujo hasta que cesó el desprendimiento y recogida de agua de la reacción. Bajo enfriamiento se añadieron lentamente 59,2 partes de ácido acético, y después se continuó el reflujo hasta que cesó el posterior desprendimiento y recogida de agua.

10 El tolueno fue separado para dar 1751 partes de 2-metil-1- [polibutenil(980)succinimido] -3-azapentil-2-imidazolina, que analizada dio 1,55 % de nitrógeno.

#### Ejemplo 5

15 De la manera del Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 169,7 partes de anhídrido polibutenil(1368)succínico con 18,9 partes de tetraetilenopentamina en tolueno.

20 Después de suficiente reflujo, con recogida de toda el agua subproducto, fue enfriada la mezcla de reacción y se añadieron lentamente 6,0 partes de ácido acético. El reflujo fue continuado hasta que cesó el desprendimiento y recogida de agua. El tolueno fue separado para dar 191 partes de 1- [8(polibutenil(1368)succinimido)-3,6-diazaoctil] -2-metil-imidazolina.

#### Ejemplo 6

25 Se realizó una preparación de 0,117 moles de N-(3,6,9,12-tetraazaundecil)-polibutenil(980)succinimida de la forma usual, sometiendo a reflujo una mezcla de reacción de tetraetilenopentamina (0,117 moles) en tolueno y anhídrido polibutenil(980)succínico (0,117 moles), y

30 304629



separando el agua subproducto a medida que se formaba.

La adición de 0,117 moles de ácido oleico después de un enfriamiento de la mezcla de reacción, dio una disolución que fue sometida a reflujo, efectuándose además la recogida de agua hasta que dejó de desprenderse agua. El disolvente fue separado para dar 203,5 partes de 1-[8-(polibutenil(980)succinimido)-3,6-diazaoctil]-2-heptadecenil-2-imidazolina, que analizada dio 3,76 % de nítrógeno con un índice de base de 1,45.

Otra realización de la presente invención es usar tall oil y otras mezclas similares de ácidos en lugar del ácido monocarboxílico reaccionante descrito arriba. El tall oil es una mezcla natural de ácidos resínicos, ácidos grasos y cuerpos no ácidos. En la presente exposición se estudia el uso de dicho tall oil en su forma más refinada, es decir, estando presentes solamente los ácidos grasos no saturados, mientras que todos los demás constituyentes han sido sustancialmente separados del tall oil, haciéndole así adecuado para la preparación de las imidazolinas de la presente invención.

Lo que sigue es un ejemplo del uso del tall oil en la forma antedicha.

#### Ejemplo 7

En un recipiente de reacción adecuado, equipado de lo descrito arriba, que contenía 170 partes de tetraetilenopentamina en 100 ml. de xileno, fueron cargadas 1200 partes de anhídrido polibutenil(980)succínico en 500 ml. de xileno. Esta mezcla de reacción fue calentada hasta reflujo, y mantenida a reflujo con agitación durante

304629



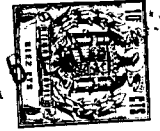
aproximadamente tres horas, hasta que cesó el desprendimiento y recogida de agua.

Fue enfriada la mezcla de reacción y se añadieron 253 partes de tall oil refinado. Este tall oil refinado tenía un contenido total de ácido graso de 96,8 % en peso; su composición era 48% de ácido linoleico y 50% de ácido oleico. La disolución resultante fue calentada y mantenida a reflujo hasta que cesó el posterior desprendimiento y recogida de agua. El xileno fue separado, dejando 1583 partes de 2-(heptadecenil),heptadecadienil)-3- $\sphericalangle$ (3,6-diazahexil)-8-polibutenil(980)succinimido-7-1-imidazolina.

En la Tabla I, abajo, se dan ejemplos adicionales de otras imidazolinias de esta invención y de los materiales usados para su preparación. En la tabla se dan solamente la porción alquenilo, o polialquenilo, del anhídrido polialquenilsuccínico y el peso molecular medio de tal porción; DETA significa dietilenotriamina y TEPA significa tetraetilenopentamina.

TABLA I

Ejemplo Nº.	Porción alquénflica del anhídrido alquil succínico (peso molecular del grupo alquénilo) (a)	Poliétileno poliamina (b)	Acido carboxílico (c)	Relación molar (a):(b):(c)	Producto
8	Polibutenilo (1368)	DETA	Acido picolínico	1:1:1	1-[2-(polibutenil (1368) succinimido)etil]-1-alfa-piridilimidazolina
9	Polibutenilo	TEPA	Acido benzoico	1:1:1	1-[8-(polibutenil (1368) succinimido)-3,6-diazaoctil]-2-fenilimidazolina
10	Polibutenilo	TEPA	Acido adípico	2:2:1	2,2'-tetrametileno bis[1-(8-polibutenil (980) succinimido)-3,6-diazaoctil]-2-imidazolina
11	Polibutenilo	TEPA	Acido sebácico	2:2:1	2,2'-octametileno bis[1-(8-polibutenil (980) succinimido)-3,6-diazaoctil]-2-imidazolina
12	Polibutenilo	TEPA	Acido dímero (que contiene 36 carbonos)	2:2:1	2,2'-dilinoico bis[1-(8-polibutenil (1368) succinimido)-3,6-diazaoctil]-2-imidazolina





De una forma similar pueden ser preparadas las demás imidazolinias estudiadas por esta invención.

5 Las imidazolinias de esta invención pueden ser usadas en aceites lubricantes en cantidades de desde aproximadamente 0,01 % hasta aproximadamente 25 % en peso. También se estudian cantidades de concentrados de aditivos de 60-95 %. Se ha encontrado, no obstante, que en formulaciones acabadas son suficientes, para la mayoría de las aplicaciones, cantidades de desde aproximadamente 10 0,25 % hasta aproximadamente 10 % en peso. Además, los compuestos de esta invención pueden ser utilizados en fueloils y en varios productos ligeros, tales como gasolina, en los que también actúan como detergentes o dispersantes.

15 Fue utilizado un procedimiento de selección para demostrar la efectividad detergente de las imidazolinias de esta invención en formulaciones de aceite lubricante. Este ensayo, al que se hace referencia como un ensayo de "deposición de laca", implica pasar gasolina parcialmente oxidada a través de una muestra de una formulación de aceite, en un recipiente adecuado bajo condiciones controladas, después de lo cual la muestra es envejecida en un horno. Después es determinada la cantidad de depósito por eliminación del aceite por lavado. Simultáneamente se opera con una formulación de control. La cifra que se anota representa la reducción porcentual en los depósitos cuando hay presente un detergente, comparada con la cantidad de depósito cuando no hay presente ningún detergente. La gran ventaja del ensayo de "deposición de laca" es que los resultados obtenidos concuerdan bien

20

25

30



con los resultados que se obtienen en ensayos de baja temperatura de motor de gasolina, tales como el ensayo Lincoln MS. Utilizando el ensayo arriba descrito, se obtuvieron los resultados que se presentan en la Tabla II, abajo, usando una concentración del 2% en peso del detergente de imidazolina ensayado.

TABLA II

Ensayo Nº.	Imidazolina	Resultado LDT % de reducción
1	Ejemplo 1	96
2	Ejemplo 2	83
3	Ejemplo 3	91
4	Ejemplo 4	97
5	Ejemplo 6	89
6	Ejemplo 7	50

De lo anterior es obvio que la adición de las imidazolininas de la presente invención a aceites lubricantes supone una clara mejora de las cualidades dispersantes y/o detergentes de dichos aceites. No obstante, la mayor parte de los aceites lubricantes que hoy se venden se someten a un gran número de usos, y por lo tanto es necesario generalmente emplear más de un tipo de aditivo en una composición lubricante acabada. Así, aun cuando los productos de la presente invención son detergentes-dispersantes eficaces, es frecuentemente necesario usar tales productos en combinación con otros tipos de



aditivos, tales como detergentes y/o dispersantes que con  
tienen metales, inhibidores de corrosión, inhibidores de  
oxidación, agentes de extrema presión, mejoradores del ín  
dice de viscosidad, rebajadores de la temperatura de con-  
5 gelación, agentes anti-espumantes, y similares.

Una combinación de aditivos particularmente  
útil, destinada a ser aplicada en lubricantes para moto-  
res, es la combinación de un aditivo de la presente in-  
vención y un derivado de fósforo que contiene metal, tal  
10 como fosforoditioato metálico, por ejemplo dihexilfosforo  
ditioato de cinz, la sal de cinz de alcoholfosforoditioa-  
tos mezclados en los que los grupos alcohol se obtienen,  
por ejemplo, de una mezcla a partes iguales de alcoholes  
isobutílico y n-amílico, y las sales metálicas de los pro  
15 ductos de reacción de sulfuro de fósforo-polímero de ole-  
fina, y combinaciones de los mismos.

Los aceites lubricantes que pueden ser usados  
como aceites base a los que se añaden los nuevos compues-  
tos de esta invención, no están limitados a lo que se re-  
20 fiere a efectos detergentes, y por consiguiente pueden ser  
aceites lubricantes que son de base nafténica, base pa-  
rafinica y otras bases hidrocarbonadas, así como también  
aceites lubricantes derivados de productos de la hulla,  
y aceites sintéticos, tales como polímeros de alcoholeno,  
25 polímeros de óxido de alcoholeno, ésteres de ácidos dicar-  
boxílicos, bencenos alcoholados, ésteres de silicato, po-  
límeros de silicona y similares, son adecuados.

Aunque esta invención se ha descrito con refe-  
rencia a varios ejemplos y realizaciones específicos, se  
30 entiende que la invención no está limitada a ellos, y que







1155

desde 800 hasta 1.500,  $R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno;  $R_3$  es un radical alcohilo de 1 a 20 átomos de carbono y X es O.

5 6.- Mejoras según la reivindicación 1, según las cuales R es polibutenilo de un peso molecular medio desde 800 hasta 1.500;  $R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno;  $R_3$  es un radical alcohilo de 1 a 20 átomos de carbono y X es 1.

10 7.- Mejoras según la reivindicación 1, según las cuales R es polibutenilo de un peso molecular medio desde 800 hasta 1.500;  $R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno y  $R_3$  es un radical metilo.

8.- Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque el compuesto es 2-metil-1- $\square$ polibutenilsuccinimidoetil  $\gamma$ -2-imidazolina en la que el grupo polibutenilo tiene un peso molecular medio de alrededor de 1000.

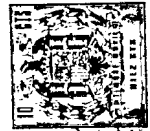
15 9.- Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque el compuesto es 1- $\square$ 2-(polibutenilsuccinimido)etil  $\gamma$ -2-eptadecenil-2-imidazolina en la que el grupo polibutenilo tiene un peso molecular medio de alrededor de 1.000.

20 10.- Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque el compuesto es 2-metil-1- $\square$ polibutenilsuccinimido  $\gamma$ -3-azapentil-2-imidazolina en la que el grupo polibutenilo tiene un peso molecular medio de alrededor de 1.000.

25 11.- Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque el compuesto es 1- $\square$ 5-(polibutenilsuccinimido)-3-azapentil  $\gamma$ -2-imidazolina en la que el grupo polibutenilo tiene un peso molecular medio de alrededor de 1.000.

30 12.- Mejoras introducidas en la fabricación de

304629



10 ENE

detergentes para composiciones lubricantes.

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

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

Madrid,

P. A.

10 ENE 1965

Alberto de Eizaburo  
Por Poder

3.4629