



19 FEB 1971

SECCION TECNICA

CLASIFICACION - C

CLAS. C-08

SUBCLASE G

374730

No. 374.730

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE LUBRIZOL CORPORATION

RESIDENCIA: Box 3057 Euclid Station, CLEVELAND,

Ohio 44117, USA

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION

DE UN ESTER MIXTO NITROGENADO"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 785.735 del 20-12-68

" 867.915 " 20-10-69



374730

1

Este invento se refiere a un éster mixto nitrogenado de interpolímero estireno-maleico y a las composiciones lubricantes y composiciones combustibles que contienen dicho interpolímero.

5

Es sabido que las composiciones lubricantes y las composiciones combustibles deben tener preferiblemente propiedades de viscosidad deseables y propiedades contra la formación de lodos y que tales propiedades pueden ser comunicadas mediante la incorporación a dichas composiciones de aditivos químicos como sustancias poliméricas y detergentes con la solubilidad requerida en ellas. Aunque se han encontrado muchas sustancias que son efectivas para este fin, constantemente se están realizando esfuerzos concertados para encontrar nuevos aditivos que son más económicos y más efectivos que los aditivos conocidos hasta ahora en la técnica. En particular, existe un gran interés en los aditivos multifuncionales, es decir, aditivos que son capaces de comunicar más de una propiedad deseable a las composiciones lubricantes y a las composiciones combustibles.

10

15

20

25

30

Uno de los problemas asociados con un aditivo multifuncional es la dificultad de conseguir un equilibrio adecuado entre sus diversas características, de forma que cada propiedad deseable pueda manifestarse totalmente en las condiciones reales de servicio y que además favorezca otras propiedades deseables. Por ejemplo, se ha admitido que para que una sustancia polimérica funcione como aditivo mejorador del índice de viscosidad, debe de tener una solubilidad suficiente pero solo limitada en un aceite lubricante a las temperaturas ordinarias. Es decir, debe ser suficientemente soluble para que pueda ser incorporado al aceite a



374730

1 la concentración deseada pero debe tener solamente una so-
lubilidad limitada con objeto de que no ejerza sus propie-
dades totales de modificación de la viscosidad hasta que la
temperatura haya aumentado en las condiciones de servicio.
5 En este último aspecto, el aditivo se solubiliza en mayor
grado a medida que aumenta la temperatura, de manera que
ejerce su efecto espesador en mayor grado y de esta forma
impide el adelgazamiento excesivo del aceite lubricante de-
bido al aumento de temperatura. El doble requisito de solu-
10 bilidad limitada y solubilidad suficiente es una condición
difícil de cumplir.

El problema se complica además si el aditivo mejo-
rador del índice de viscosidad ha de poseer otras propie-
dades tales como propiedades contra el desgaste y contra
15 la formación de lodos. Una solución consiste en incorporar
a la estructura molecular de dicho aditivo ciertos grupos
polares que son capaces de comunicar propiedades detergen-
tes o dispersantes. Pero la incorporación de estos grupos
polares afecta necesariamente al equilibrio de las carac-
20 terísticas de solubilidad limitada pero suficiente.

Por lo tanto, un objeto de este invento es propor-
cionar una nueva composición polimérica.

Otro objeto de este invento es proporcionar nuevas
composiciones lubricantes y composiciones combustibles.

25 Otro objeto de este invento es proporcionar un nue-
vo procedimiento para la preparación de ésteres nitroge-
nados de interpolímeros de estireno y anhídrido maleico.

Otro objeto de este invento es proporcionar nuevos
ésteres nitrogenados de interpolímeros de estireno y anhí-
30 drido maleico.

374730

19



1 Otro objeto de este invento es proporcionar agentes mejoradores del índice de viscosidad.

Otro objeto de este invento es proporcionar agentes contra la formación de lodos.

5 Estos y otros objetos se consiguen de acuerdo con este invento suministrando un éster mixto nitrogenado de un interpolímero carboxilado con una viscosidad específica reducida comprendida aproximadamente entre 0,05 y 2, estando dicho éster esencialmente exento de acidez valorable y estando caracterizado por la presencia dentro de su estructura polimérica de uno por lo menos de cada uno de los tres grupos polares colgantes siguientes: (A) un grupo éster carboxílico de peso molecular relativamente elevado que contenga como mínimo 8 átomos de carbono alifático en el radical éster, (B) un grupo éster carboxílico de peso molecular relativamente bajo que no contenga más de 7 átomos de carbono alifático en el grupo éster y (C) un grupo carbonil-poli-amino derivado de un compuesto poliamínico con un grupo amino primario o secundario, en el que la relación molar de (A):(B):(C) es de (60-90):(10-30):(2-15).

10 Un elemento esencial del presente invento es que el éster es un éster mixto, es decir, aparece la presencia combinada de un grupo éster de elevado peso molecular y un grupo éster de bajo peso molecular, especialmente en la relación antes establecida. Esta presencia combinada es crítica para las propiedades de viscosidad del éster mixto, tanto desde el punto de vista de sus características mejoradoras del índice de viscosidad como desde el punto de vista de su efecto espesador sobre las composiciones lubricantes en las

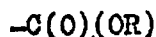
30

- 5 -
374730 19



1 que es utilizado como aditivo.

Con referencia al tamaño de los grupos éster, se señala que un radical éster es representado por la fórmula



5 y que el número de átomos de carbono en un radical éster es por lo tanto el total combinado del átomo de carbono del grupo carbonilo y los átomos de carbono del grupo éster, es decir del grupo (OR).

10 Otro elemento esencial del presente invento es la presencia de un grupo poliamino derivado de un compuesto poliamínico particular, es decir aquel en el que hay un grupo amino primario o secundario. Este grupo poliamino, cuando se encuentra presente en el éster mixto en la proporción antes citada, no solamente aumenta las propiedades contra
15 la formación de lodos sino que también consigue el equilibrio deseado de las características de solubilidad en relación con los grupos éster presentes.

20 Todavía otro elemento esencial del presente invento es el grado de esterificación en relación con el grado de neutralización de los grupos carboxilo no esterificados del interpolímero carboxilado mediante la conversión de los mismos en grupos que contengan radicales poliamino. Por comodidad, las proporciones relativas del grupo éster de elevado peso molecular a grupo éster de bajo peso molecular
25 y a grupo poliamino se expresan como relaciones molares de (60-90):(10-30):(2-15), respectivamente. La relación preferida es de (70-80):(15-25):5. Debe observarse que la unión descrita como grupo carbonil-poliamino puede ser amida, imida o amidina y siempre que se considere una de estas
30

374730

19



1 uniones dentro del presente invento, se estima que el término "carbonil-poli-amino" es una expresión genérica adecuada, útil para los fines de definición del concepto inventivo.

5 Todavía otro importante elemento del presente invento es el peso molecular del interpolímero carboxilado. Por comodidad, el peso molecular se expresa en función de la "viscosidad específica reducida" del interpolímero, que constituye un medio ampliamente admitido de expresar el tamaño molecular de una sustancia polimérica. En el sentido utilizado aquí, la viscosidad específica reducida (abreviadamente VER) es el valor obtenido mediante la fórmula

$$\text{VER} = \frac{\text{Viscosidad relativa} - 1}{\text{Concentración}}$$

15 donde la viscosidad relativa es determinada midiendo, con un viscosímetro de dilución, la viscosidad de una solución de un grano del interpolímero en 100 ml de acetona y la viscosidad de la acetona a $30^{\circ} \pm 0,02^{\circ}\text{C}$. Con fines de cálculo mediante la fórmula anterior, la concentración se ajusta a 0,4 g del interpolímero por 100 ml de acetona. Una discusión más detallada de la viscosidad específica reducida, conocida también por viscosidad específica, así como su relación con el peso molecular medio de un interpolímero, puede encontrarse en Paul J. Flory, Principles of Polymer Chemistry (Edición 1953), págs. 308 y siguientes.

25 Aunque en el presente invento se consideran los interpolímeros con una viscosidad específica reducida comprendida aproximadamente entre 0,05 y 2, los interpolímeros preferidos son aquéllos con una viscosidad específica reducida de 0,3 a 1 aproximadamente. En la mayoría de los ca-

30



374730

1 sos, son especialmente útiles los interpolímeros con una
viscosidad específica reducida de 0,5 a 1 aproximadamente.

5 Desde el punto de vista de su utilidad, así como
por razones comerciales y económicas, son preferidos los
ésteres mixtos nitrogenados en los que el grupo éster de
alto peso molecular contiene de 8 a 24 átomos de carbono
alifático, el grupo éster de bajo peso molecular contiene
de 3 a 5 átomos de carbono y el grupo carbonil-poli-amino
10 deriva de una amina terciaria con un sustituyente amino-
(primario)alquilo, especialmente una amina heterocíclica.
Son ejemplos específicos del grupo éster carboxílico de
elevado peso molecular, es decir, el grupo (OR) del radi-
cal éster (es decir, $-C(O)(OR)$) los siguientes: heptiloxi,
isooctiloxi, deciloxi, dodeciloxi, trideciloxi, pentadecil-
15 oxiloxi, octadeciloxi, eicosiloxi, tricosisiloxi, tetracosiloxi,
heptacosiloxi, triacontiloxi, hentriacontiloxi, tetracon-
tiloxi, etc. Como ejemplos específicos de grupos éster de
bajo peso molecular citaremos metiloxi, etiloxi, n-propil-
oxi, isopropiloxi, N-butiloxi, sec-butiloxi, isobutiloxi,
20 n-pentiloxi, neopentiloxi, n-hexiloxi, ciclohexiloxi, ci-
clo-pentiloxi, 2-metilbutil-1-oxi, 2,3-dimetilbutil-1-oxi,
etc. En la mayoría de los casos, los grupos alcoxi de ta-
maño adecuado constituyen los grupos éster preferidos de
peso molecular elevado y bajo. En estos grupos éster pue-
den encontrarse presentes sustituyentes polares. Como ejem-
25 plos de sustituyentes polares citaremos el cloro, bromo,
éter, nitro, etc.

30 Los ejemplos del grupo carbonil-poli-amino son los
derivados de compuestos poliamínicos con un grupo amino
primario o secundario y por lo menos un grupo amino mono-



1 funcional, por ejemplo un grupo amino terciario o amino
heterocíclico. Por lo tanto, estos compuestos pueden ser
aminas primarias o secundarias sustituidas con un grupo
amino terciario u otras aminas primarias o secundarias sus-
5 tituidas en las que el sustituyente deriva de pirroles,
pirrolidonas, caprolactamas, oxazolidonas, oxazoles, tia-
zoles, pirazoles, pirazolinas, imidazoles, imidazolinas,
tiazinas, oxazinas, diazinas, tiazinas, oxicarbamilo, tio-
carbamilo, uracilos, hidantoínas, tihidantoínas, guanidi-
10 nas, ureas, sulfonamidas, fosforamidas, fenoltiazinas,
amidinas, etc. Como ejemplos de estos compuestos poliamíni-
cos citaremos los siguientes: dimetilaminoetilamina, dibu-
tilamino-etilamina, 3-dimetilamino-1-propilamina, 4-metil-
etilamino-1-butilamina, piridiletilamina, N-morfolinoetil-
15 amina, tetrahidropiridiletilamina, bis-(dimetilamino)pro-
pilamina, bis-(dietilamino)etilamina, N,N-dimetil-p-feni-
lendiamina, piperidiletilamina, 1-aminoetilpirazol, 1-(me-
tilamino)pirazolina, 1-metil-4-aminoetilpirazol, 1-amino-
butilimidazol, 4-aminoetilpirazol, 2-aminoetiltriazina,
20 dimetilcarbamilpropilamina, N-metil-N-aminopropilacetamida,
N-aminoetilsuccinimida, N-metilaminomaleimida, N-amino-
butil- α -clorosuccinimida, 3-aminoetiluracilo, 2-aminoetil-
piridina, ortoaminoetil-N,N-dimetilbencenosulfamida,
N-aminoetilfenotiazina, N-aminoetilacetamidina, 1-aminofe-
25 nil-2-metilimidazolina, ditiocarbamato de N-metil-N-amino-
etil-S-etilo, etc. En su mayor parte las poliaminas son
aquéllas que contienen solamente un grupo amino primario o
amino secundario y, preferiblemente, por lo menos un grupo
amino terciario. El grupo amino terciario es preferiblemen-
30

374730



1 te un grupo amino heterocíclico. En algunos casos, los com-
puestos poliamínicos pueden contener hasta unos 6 grupos
amino, aunque, en la mayoría de los casos, contienen un
grupo amino primario o uno o dos grupos amino terciario.
5 Los compuestos poliamínicos pueden ser aminas aromáticas
o alifáticas y preferiblemente son aminas heterocíclicas,
como morfolinás aminoalquílicas, piperazinas, piridinas,
benzopirroles, quinoleínas, pirroles, etc. Normalmente son
aminas que contienen de 4 a unos 30 átomos de carbono,
10 preferiblemente de 4 a unos 12 átomos de carbono. Análoga-
mente, pueden encontrarse presentes sustituyentes polares
en las poliaminas.

15 Los interpolímeros carboxilados comprenden princi-
palmente interpolímeros de ácidos o anhídridos α,β -insatu-
rados, como anhídrido maleico o anhídrido itacónico con
olefinas (aromáticas o alifáticas), como etileno, propi-
leno, estireno o isobuteno. Los interpolímeros de estireno
y anhídrido maleico son especialmente útiles. Se obtienen
20 por polimerización de cantidades equimoleculares de esti-
reno y anhídrido maleico, con o sin uno o más comonómeros
interpolimerizables adicionales. En lugar de estireno,
puede utilizarse una olefina alifática, como etileno, pro-
pileno e isobuteno. En lugar de anhídrido maleico, puede
emplearse ácido acrílico, ácido metacrílico o un éster
25 de los mismos. Estos interpolímeros son conocidos en la
técnica y no es necesario describirlos aquí con detalle.
Cuando se considera un comonómero interpolimerizable, de-
be encontrarse presente en una proporción relativamente
pequeña, es decir, menos de alrededor de 0,3 moles, en ge-

374730



1 neral menos de unos 0,15 moles, por mol de estireno o de
anhídrido maleico. Son conocidos en la técnica varios mé-
5 todos de interpolimerización de estireno y anhídrido malei-
co y no es necesario discutirlos aquí con detalle. Con fi-
nes ilustrativos, los comonomeros interpolimerizables pue-
den ser los monómeros vinílicos, como acetato de vinilo,
acrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo,
ácido acrílico, éter vinilmetílico, éter viniletílico,
cloruro de vinilo, isobuteno o similares.

10 La forma más conveniente de preparar los ésteres
mixtos nitrogenados del invento consiste en esterificar
primero el interpolímero carboxilado con un alcohol de pe-
so molecular relativamente elevado y un alcohol de peso
molecular relativamente bajo para convertir por lo menos
15 alrededor del 50 % y no más de alrededor del 98 % de los
radicales carboxilo del interpolímero en radicales éster
y después neutralizar los radicales carboxilo restantes
con una poliamina, como se ha descrito anteriormente. Para
incorporar las cantidades apropiadas de los dos grupos
20 alcohol al interpolímero, la relación del alcohol de ele-
vado peso molecular al alcohol de bajo peso molecular uti-
lizada en el procedimiento debe estar comprendida aproxi-
madamente entre 2:1 y 9:1, en moles. En la mayoría de los
casos, la relación está comprendida entre 2,5:1 y 5:1
25 aproximadamente. Puede utilizarse en el procedimiento más
de un alcohol de elevado peso molecular o de un alcohol
de bajo peso molecular; también pueden emplearse mezclas
alcohólicas comerciales, como los llamados Oxo-alcoholes
que están constituidos, por ejemplo, por mezclas de al-

30

374730

19 Dic



1 coholes que contienen de 8 a 24 átomos de carbono aproxima-
madamente. Una clase especialmente útil de alcoholes son
los alcoholes comerciales o mezclas alcohólicas que con-
tienen alcohol octílico, alcohol decílico, alcohol dodecíl-
5 lico, alcohol tetradecílico, alcohol pentadecílico, al-
cohol eicosílico y alcohol octadecílico. Otros alcoholes
útiles en el procedimiento son aquellos que por esterifi-
cación dan los grupos éster antes citados.

10 El grado de esterificación, como se ha indicado
previamente, puede oscilar entre 50 % y 98 % de conver-
sión de los radicales carboxilo del interpolímero en radi-
cales éster. En una realización preferida, el grado de
esterificación oscila aproximadamente entre 75 % y 95 %.

15 La esterificación puede realizarse simplemente ca-
lentando el interpolímero carboxilado y el alcohol o alco-
holes en condiciones típicas para efectuar la esterifica-
ción. Normalmente estas condiciones son, por ejemplo,
una temperatura de unos 80°C como mínimo, preferiblemente
entre unos 150°C y 350°C, con la condición de que la tem-
20 peratura esté por debajo del punto de descomposición de
la mezcla de reacción y la eliminación del agua de este-
rificación a medida que transcurre la reacción. Estas con-
diciones pueden incluir optativamente el uso de un exceso
del alcohol reaccionante para facilitar la esterificación,
25 el uso de un disolvente o diluyente como aceite mineral,
tolueno, benceno, xileno o similares y un catalizador de
esterificación como ácido toluensulfónico, ácido sulfú-
rico, cloruro de aluminio, trifluoruro de boro-trietilami-
na, ácido clorhídrico, sulfato amónico, ácido fosfórico,
30 metóxido sódico o similares. Estas condiciones y sus va-



374730

19

1 riaciones son conocidas en la técnica.

5 Un método especialmente deseable de efectuar la esterificación consiste en hacer reaccionar primero el interpolímero carboxilado con el alcohol de peso molecular relativamente elevado y después hacer reaccionar el interpolímero parcialmente esterificado con el alcohol de peso molecular relativamente bajo. Una variación de esta técnica consiste en iniciar la esterificación con el alcohol de peso molecular relativamente elevado y antes de que esta
10 esterificación sea completa, se introduce el alcohol de peso molecular relativamente bajo en la masa de reacción con objeto de conseguir una esterificación mixta. En cualquier caso, se ha descubierto que un proceso de esterificación en dos etapas en el que el interpolímero carboxilado es esterificado en primer lugar con el alcohol de peso molecular relativamente elevado para convertir entre 50 %
15 y 75 % aproximadamente de los radicales carboxilo en radicales éster y después con el alcohol de peso molecular relativamente bajo para conseguir finalmente el grado deseado de esterificación, da lugar a productos que poseen propiedades de viscosidad desusadamente beneficiosas.

20 El interpolímero esterificado es tratado a continuación con un compuesto poliamínico en cantidad suficiente para neutralizar prácticamente la totalidad de los radicales carboxilo del interpolímero no esterificados.
25 Preferentemente, la neutralización se realiza a una temperatura de unos 80°C como mínimo, con frecuencia entre unos 120°C y 300°C, siempre que la temperatura no pase del punto de descomposición de la masa de reacción. En la mayoría
30

374730

19



1 de los casos, la temperatura de neutralización está com-
prendida entre unos 150°C y 250°C. Con frecuencia es con-
veniente un ligero exceso del compuesto poliamino sobre la
5 cantidad estequiométrica, con objeto de asegurar que la
neutralización es prácticamente completa, es decir, que no
más de alrededor del 2 % de los radicales carboxilo ini-
cialmente presentes en el interpolímero permanecen sin neu-
tralizar.

10 Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la
preparación de los ésteres mixtos nitrogenados del presen-
te invento:

EJEMPLO 1

15 Se obtiene un interpolímero estireno-maleico pre-
parando una solución de 16,3 partes en peso de estireno y
12,9 partes de anhídrido maleico en 270 partes de una so-
lución de benceno-tolueno (siendo la relación en peso de
benceno a tolueno de 66,5:33,5) y poniendo en contacto la
solución, a 86°C en atmósfera de nitrógeno durante 8 horas,
20 con una solución de catalizador preparada disolviendo
0,42 partes de peróxido de benzoilo al 70 % en 2,7 partes
de una mezcla similar de benceno-tolueno. El producto re-
sultante es una papilla espesa del interpolímero en la
mezcla disolvente. A esta papilla se agregan 141 partes de
25 aceite mineral mientras que la mezcla disolvente se separa
por destilación a 150°C y después a 150°C/200 mm de mercu-
rio. A 209 partes de la suspensión de interpolímero en
aceite mineral destilada (el interpolímero presenta una
viscosidad específica reducida de 0,72), se añaden 25,2
30 partes de tolueno, 4,8 partes de alcohol n-butílico,

374730



969

1

5

10

15

20

25

30

56,6 partes de un alcohol comercial constituido esencialmente por alcoholes primarios de 12 a 18 átomos de carbono y 10 partes de un alcohol comercial constituido por alcoholes primarios de 8 a 10 átomos de carbono y a la mezcla resultante se agregan 2,3 partes de ácido sulfúrico al 96 %. A continuación se calienta la mezcla a 150-160°C durante 20 horas, con lo que el agua destila separándose. Se agrega una cantidad adicional de ácido sulfúrico (0,18 partes) junto con 3 partes adicionales de alcohol n-butílico y la esterificación se prosigue hasta que se han esterificado el 95 % de los radicales carboxilo del polímero. Al interpolímero esterificado se añaden entonces 3,71 partes de aminopropilmorfolina (10 % en exceso sobre la cantidad estequiométrica requerida para neutralizar los radicales carboxilo libres restantes) y la mezcla resultante se calienta a 150-160°C/10 mm de mercurio para separar por destilación el tolueno y otros componentes volátiles. El producto destilado se mezcla con una cantidad adicional (12 partes) de aceite mineral y se filtra. El filtrado es una solución en aceite mineral del éster mixto nitrogenado con un contenido en nitrógeno de 0,16-0,17 %.

EJEMPLO 2

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de que la esterificación se realiza en dos etapas, siendo la primera la esterificación del interpolímero estireno-maleico con los alcoholes comerciales de 8 a 18 átomos de carbono y la segunda la esterificación posterior del interpolímero con alcohol n-butílico.

374730



1

EJEMPLO 3

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que la esterificación se realiza esterificando en primer lugar el interpolímero estireno-maleico con los alcoholes comerciales de 8 a 18 átomos de carbono hasta que el 70 % de los radicales carboxilo del interpolímero se han convertido en radicales éster y después prosiguiendo la esterificación con los alcoholes comerciales que todavía no han reaccionado y alcohol n-butílico hasta que el 95 % de los radicales carboxilo del interpolímero se han convertido en radicales éster.

5

10

EJEMPLO 4

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que el interpolímero se prepara polimerizando una solución constituida por 416 partes de estireno, 392 partes de anhídrido maleico en 2153 partes de benceno y 5025 partes de tolueno, en presencia de 1,2 partes de peróxido de benzoilo, a 65-106°C. (El interpolímero resultante tiene una viscosidad específica reducida de 0,45).

15

20

EJEMPLO 5

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de que el polímero de estireno-anhídrido maleico se obtiene por polimerización de una mezcla de 416 partes de estireno, 392 partes de anhídrido maleico, 6101 partes de benceno y 2310 partes de tolueno, en presencia de 1,2 partes de peróxido de benzoilo, a 78-92°C. (El interpolímero resultante tiene una viscosidad específica reducida de 0,91).

25

30



1

EJEMPLO 6

5

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que el estireno-anhídrido maleico se prepara por el siguiente procedimiento: Se disuelven 392 partes de anhídrido maleico en 6870 partes de benceno. A esta mezcla se agregan 416 partes de estireno a 76°C, después de lo cual se añaden 1,2 partes de peróxido de benzoilo. La mezcla de polimerización se mantiene a 80-82°C durante unas 5 horas. (El interpolímero resultante tiene una viscosidad específica reducida de 1,24).

10

EJEMPLO 7

15

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 6 a excepción de que se utilizan 1340 partes de acetona en lugar de benceno como disolvente de polimerización y 0,3 partes de azo-bis-isobutironitrilo en lugar de peróxido de benzoilo como catalizador de la polimerización.

EJEMPLO 8

20

25

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de que el interpolímero de estireno-anhídrido maleico se prepara de la forma siguiente: A una solución de 69 partes de anhídrido maleico en 805 partes de benceno a 50°C se añaden 73 partes de estireno. La mezcla resultante se calienta a 83°C, después de lo cual se añaden 0,19 partes de peróxido de benzoilo y a continuación se mantiene a una temperatura de 80-85°C. (El interpolímero resultante tiene una viscosidad específica reducida de 1,64).

EJEMPLO 9

30

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se emplean 3,5 partes de ácido toluensulfónico en lugar de ácido sulfúrico como catalizador de esterifi-



374730

1 cación.

EJEMPLO 10

5 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se emplean 2,5 partes de ácido fosfórico en lugar de ácido sulfúrico como catalizador de esterificación.

EJEMPLO 11

10 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se emplea alcohol dodecílico (0,7 moles por equivalente carboxilo del interpolímero de estireno-anhídrido maleico) en lugar de las mezclas de alcoholes de 8 a 18 átomos de carbono y alcohol isobutílico (0,2 moles por equivalente carboxilo del interpolímero) en lugar de alcohol n-butílico.

15 EJEMPLO 12

20 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se emplea alcohol eicosílico (0,8 moles consumidos por equivalente carboxilo de interpolímero) en lugar de los alcoholes comerciales de 8 a 18 átomos de carbono y alcohol n-pentílico (0,15 moles consumidos por equivalente carboxilo del interpolímero) en lugar del alcohol n-butílico.

EJEMPLO 13

25 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que se emplea alcohol octílico (0,8 moles consumidos por equivalente carboxilo del interpolímero) en lugar de los alcoholes comerciales de 8 a 18 átomos de carbono, alcohol isopentílico (0,1 moles consumidos por equivalente carboxilo del interpolímero) en lugar del alcohol n-butílico y N-aminoetil- y 1-metil-4-aminoetil-piperazina (0,1 mo-

30



374730

1 les consumidos por equivalente carboxilo del interpolímero
en lugar de aminopropilmorfolina.

EJEMPLO 14

5 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excep-
ción de que la aminopropilmorfolina es sustituida por
metilaminoetilamina, utilizada en cantidades equimolecula-
res.

EJEMPLO 15

10 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excep-
ción de que la aminopropilmorfolina se sustituye por butil-
aminopropilamina, en proporción equimolecular.

EJEMPLO 16

15 Un interpolímero (0,86 equivalentes carboxilo)
de estireno y anhídrido maleico (preparado a partir de una
mezcla equimolecular de estireno y anhídrido maleico y con
una viscosidad específica reducida de 0,67-0,68) se mezcla
con aceite mineral para formar una suspensión y después se
esterifica con una mezcla comercial de alcoholes (0,77 mo-
les; constituida por alcoholes primarios de 8 a 18 átomos
20 de carbono), a 150-160°C, en presencia de una cantidad ca-
talítica de ácido sulfúrico, hasta que alrededor del 70 %
de los radicales carboxilo se han convertido en radicales
éster. El interpolímero parcialmente esterificado es des-
pués esterificado de nuevo con alcohol n-butílico (0,31
25 moles) hasta que el 95 % de los radicales carboxilo del
interpolímero se han convertido en radicales éster mixto.
El interpolímero esterificado es tratado después con amino-
propilmorfolina (ligero exceso sobre la cantidad estequio-
métrica para neutralizar los radicales carboxilo libres del
30



374730

1 interpolímero) a 150-160°C, hasta que el producto resultante es prácticamente neutro (índice de acidez de 1 frente al
5 indicador fenolftaleína). El producto resultante se mezcla con aceite mineral para formar una solución oleosa que contiene 34 % del producto polimérico.

EJEMPLO 17

10 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que la aminopropilmorfolina utilizada es sustituida por N-aminoetilpirrol, en cantidades químicamente equivalentes.

EJEMPLO 18

15 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que la aminopropilmorfolina utilizada es sustituida por N-aminopropiltiopirrolidona, en cantidades químicamente equivalentes.

EJEMPLO 19

20 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que la aminopropilmorfolina utilizada es sustituida por N-aminoetilcaprolactama, en cantidades químicamente equivalentes.

EJEMPLO 20

25 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que la aminopropilmorfolina utilizada es sustituida por N-aminofeniloxazolidona, en cantidades químicamente equivalentes.

EJEMPLO 21

30 Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que la aminopropilmorfolina utilizada es sustituida por 4-aminoetiltiazol, en cantidades químicamente equivalentes.



374730

EJEMPLO 22

1

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que la aminopropilmorfolina utilizada es sustituida por 2-ciclohexiltriazina, en cantidades químicamente equivalentes.

5

EJEMPLO 23

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que la aminopropilmorfolina utilizada es sustituida por 1-aminoetil-2-heptadecilimidazolina, en cantidades químicamente equivalentes.

10

EJEMPLO 24

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que la aminopropilmorfolina utilizada es sustituida por N-aminooctilsuccinamida, en cantidades químicamente equivalentes.

15

EJEMPLO 25

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que la aminopropilmorfolina utilizada es sustituida por 3-aminobutiluracilo, en cantidades químicamente equivalentes.

20

EJEMPLO 26

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que la aminopropilmorfolina utilizada es sustituida por 4-aminobutilpiridina, en cantidades químicamente equivalentes.

25

EJEMPLO 27

Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1, a excepción de que la aminopropilmorfolina utilizada es sustituida por N-aminometilfenoltiazina, en cantidades químicamente equivalentes.

30

374730



1 Los ésteres mixtos nitrogenados de este invento
pueden ser empleados eficazmente en una variedad de compo-
siciones lubricantes a base de diversos aceites de viscosi-
dad lubricante, como los aceites lubricantes naturales o
5 sintéticos o mezclas adecuadas de los mismos. Las composi-
ciones lubricantes consideradas incluyen principalmente
aceites lubricantes para el cárter de los motores de com-
bustión interna encendidos por chispa y encendidos por
compresión, incluídos los motores de automóviles y camio-
10 nes, lubricantes para motores de dos ciclos, motores de
pistón de aviación, motores diesel para marina y ferroca-
rril y similares. No obstante, los fluídos de transmisión
automática, los lubricantes de los ejes transversales, los
lubricantes de los piñones, los lubricantes para el tra-
15 bajado de los metales, los fluídos hidráulicos y otras
composiciones oleosas y grasas lubricantes pueden bene-
ficiarse de la incorporación de estos aditivos.

 Los aceites naturales comprenden los aceites
animales y vegetales (v.g. aceite de castor, aceite de
20 manteca), así como los aceites lubricantes minerales refi-
nados con disolvente o refinados con ácido de los tipos
parafínico, nafténico o parafínico-nafténico mixto. Tam-
bién son aceites de base útiles los aceites de viscosidad
lubricante derivados de la hulla o de la pizarra. Los acei-
25 tes lubricantes sintéticos comprenden los aceites hidrocar-
bonados y aceites hidrocarbonados halogenados, como olefi-
nas polimerizadas e interpolimerizadas (v.g. polibutilenos,
polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno,
polibutilenos clorados, etc.); alquilbencenos (v.g. dode-
30 cilbencenos, tetradecilbenceno, dinonilbencenos, di-(2-



374730

1 etilhexil)bencenos, etc.); polifenilos (v.g. difenilos,
terfenilos, etc.); y similares. Los polímeros e interpolí-
meros de óxido de alquileo y sus derivados en los que los
5 grupos hidroxilo terminales han sido modificados por este-
rificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de
aceites lubricantes sintéticos conocidos. Podemos citar
como ilustración los aceites preparados por polimerización
de óxido de etileno u óxido de propileno, los éteres al-
quílicos y arílicos de estos polímeros polioxialquilénicos
10 (v.g. éter metílico de poli-isopropilenglicol con un peso
molecular medio de 1000, éter difenílico de polietilen-
glicol con un peso molecular de 500-1000, éter dietílico
de polipropilenglicol con un peso molecular de 1000-1500,
etc.) o los ésteres monocarboxílicos y policarboxílicos
15 de los mismos, por ejemplo los ésteres con ácido acético,
ésteres con ácidos grasos mixtos C₃-C₈ o el diéster de
oxoácido C₁₃ del tetraetilenglicol. Otra clase adecuada
de aceites lubricantes sintéticos son los ésteres de áci-
dos dicarboxílicos (v.g. ácido ftálico, ácido succínico,
20 ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebá-
cico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido lino-
leico, etc.) con una variedad de alcoholes (v.g. alcohol
butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol
2-etilhexílico, pentaeritritol, etc.). Como ejemplos espe-
25 cíficos de estos ésteres citaremos los siguientes: adipato
de dibutilo, sebacato de di-(2-etilhexilo), fumarato de
di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de di-isooctilo,
azelato de di-isodecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de
didecilo, sebacato de dieicosilo, diéster 2-etilhexílico
30

374730

19



1 de ácido linoleico dímero, el éster complejo formado por
reacción de un mol de ácido sebácico con dos moles de te-
traetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico y si-
milares. Los aceites a base de silicio, como los aceites de
5 polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxi-siloxano
y los aceites de silicatos constituyen otra clase útil de
lubricantes sintéticos (v.g. silicato de tetraetilo, sili-
cato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo),
silicato de tetra-(4-metil-2-tetraetilo), silicato de te-
10 tra-(p-terc-butilfenilo), hexil-(4-metil-2-pentoxi)-disi-
loxano, poli(metil)-siloxanos, poli(metilfenil)-siloxanos,
etc.). Otros aceites lubricantes sintéticos son los éste-
res líquidos de ácidos conteniendo fósforo (v.g. fosfato de
15 tricresilo, fosfato de trioctilo, éster dietílico de ácido
decanofosfónico, etc.), tetrahidrofuranos poliméricos y si-
milares.

De los diversos lubricantes, los lubricantes
para cárter y los fluídos de transmisión de automóviles es-
tán especialmente adaptados a la mejora mediante el uso de
20 los aditivos del presente invento. En estas aplicaciones,
la concentración de ésteres nitrogenados puede ser solamen-
te de 0,01 %, aunque con más frecuencia está comprendida
entre 0,1 % y 10 % del peso del lubricante acabado. Puede
emplearse una concentración mayor, del orden del 15 al 20 %.

25 Como se ha indicado previamente, los ésteres
nitrogenados son capaces de comunicar propiedades contra
la formación de lodos y propiedades de viscosidad deseable
a los lubricantes. En el primer aspecto, los aditivos comu-
nicar características detergentes o dispersantes al lubri-
30



19

374730

1

5

10

15

20

25

30

cante y así contribuyen a mantener las piezas metálicas que han de ser lubricadas exentas de depósitos perjudiciales. En el último aspecto, los aditivos aumentan el índice de viscosidad del lubricante y de esta forma amplían la versatilidad y las propiedades lubricantes del lubricante tanto a temperaturas de servicio elevadas como bajas. Las propiedades de índice de viscosidad son especialmente importantes en el caso de los fluidos de transmisión automática como asimismo el efecto espesador de los agentes mejoradores del índice de viscosidad sobre la base lubricante. Uno de los estrictos requisitos de los fluidos de transmisión automática son los límites relativamente estrechos de los valores de la viscosidad. Por ejemplo, la llamada especificación DEXRON para fluido de transmisión automática es muy estricta en lo que se refiere a las características de viscosidad a baja temperatura y sitúa una viscosidad máxima de unos 55.000 centipoises a -40°C . Estos requisitos pueden cumplirse mediante los agentes mejoradores del índice de viscosidad que, aunque son eficaces para aumentar el índice de viscosidad del lubricante, nunca deben causar un espesamiento excesivo de la base lubricante. Una característica muy poco habitual de los ésteres mixtos nitrogenados del presente invento es que no solamente poseen las deseables propiedades de mejora del índice de viscosidad sino que tampoco producen un espesamiento excesivo de la base lubricante a las concentraciones deseadas, especialmente a bajas temperaturas. Las Tablas I y II dadas a continuación ilustran estas propiedades de los ésteres mixtos nitrogenados del presente invento.



374730

TABLA II

Valores de la viscosidad a baja temperatura

1
5
10
15
20
25
30

	Viscosidad Brookfield (cps), -40°C
(A) Aceite base A	>100.000
(B) Aceite base B	>100.000
(C) Aceite base C	>100.000
(D) Aceite base A + 1,15 % en peso del éster del Ejemplo 16 (preparado esterificando primero el interpolímero con los alcoholes comerciales C ₈ -C ₁₈ hasta el 70 % de esterificación y después esterificando de nuevo con alcohol comercial mixto C ₈ -C ₁₈ y alcohol n-butílico hasta el 95 % de esterificación)	28.000
(E) Aceite base A + 1,15 % en peso de un éster preparado esencialmente como en el Ejemplo 16, a excepción de que el alcohol n-butílico se encuentra presente con los alcoholes comerciales C ₈ -C ₁₈ al principio de la esterificación	30.200
(F) Aceite base B + 1,15 % en peso del éster de (D)	35.000
(G) Aceite base B + 1,15 % en peso del éster de (E)	46.600
(H) Aceite base C + 1,15 % en peso del éster de (D)	49.700
(I) Aceite base C + 1,15 % en peso del éster de (E)	70.900

Las propiedades contra la formación de lodos de los ésteres de este invento quedan demostradas por el siguiente ensayo: Una muestra de 350 cc de lubricante constituida por un aceite lubricante convencionalmente refinado Mid-Continent, con una viscosidad de unos 200 SUS a 100°F (38°C) y conteniendo 0,008 % en peso de naftenato de hierro como promotor de la degradación del aceite y 1,5 % en peso del aditivo que ha de ser probado, se introduce en un

374730

19 DI



1 tubo de borosilicato de 2 x 15 pulgadas (5,1 x 38,1 cm).
 En el aceite se sumerge un panel de acero SAE 1020 de
 1-3/8 x 5-7/8 pulgadas (34,9 x 149,2 mm). A continuación
 la muestra se calienta a 300°F (149°C) durante 96 horas,
 5 mientras se hace burbujear aire a través del aceite a razón de 10 litros por hora. La muestra oxidada se enfría, se mezcla con 0,5 % en volumen de agua, se homogeneiza, se deja en reposo a la temperatura ambiente durante 24 horas y después se filtra a través de dos capas de papel de filtro. El precipitado se lava con nafta y se seca. El peso del precipitado, ajustado a miligramos por 100 cc de aceite probado, se toma como medida de la eficacia del aditivo contra la formación de lodos, es decir, cuanto mayor sea el peso del precipitado menos efectivo es el aditivo. Los resultados de este ensayo se encuentran en la Tabla III.

TABLA III

Ensayo contra la formación de lodos

<u>Aditivo presente en el lubricante</u>	<u>Concentración del aditivo</u>	
	<u>(% en peso)</u>	<u>Lodos (mg/100 ml de aceite probado)</u>
ninguno	-	753-863
Ester del Ej. 16	1,5 %	12

20 Frecuentemente los lubricantes que contienen los ésteres mixtos nitrogenados del presente invento pueden ser mejorados todavía más mediante la incorporación a los mismos de otros aditivos como detergentes suplementarios, agentes inhibidores de la corrosión, agentes inhibidores de la oxidación, agentes antiespumantes, agentes mejoradores de la fricción, agentes anti-orín, etc. Como ejemplos de estos aditivos citaremos los detergentes con cenizas ilustrados por las sales neutras y básicas de metales alcalinos

374730

19



1

5

10

15

20

25

30

o alcalino-térreos con ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos o ácidos fosfóricos orgánicos, caracterizados por lo menos por una unión directa carbono-fósforo, como los preparados por reacción de un polímero olefínico (v.g. poliisobuteno con un peso molecular de 700-5000) con un agente fosforado como pentasulfuro de fósforo, tricloruro de fósforo, etc. El metal de estas sales puede ser sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, estroncio, bario o similares. Las sales básicas son preferiblemente los complejos metálicos carbonatados de los ácidos antes citados. Están ilustradas por los complejos de metales alcalino-térreos carbonatados obtenidos por carbonatación de un ácido o de su sal metálica neutra y un exceso de una base metálica como óxido bórico, cal, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de estroncio, magnesio, óxido magnésico, y metóxido magnésico, en presencia de un promotor como fenol, alquifenol, metanol, etanol o un alcohol superior o una amina. En lugar de un ácido, un alquifenol o un alquifenol sulfurado puede ser convertido en complejos metálicos por procedimientos similares y estos complejos se consideran análogamente para uso en combinación con los ésteres del presente invento.

Los agentes para presiones extremas, los agentes inhibidores de la corrosión y los agentes inhibidores de la oxidación son ilustrados por los hidrocarburos clorados como la cera clorada; sulfuros y polisulfuros orgánicos como disulfuro de bis-(clorobencilo), tetrasulfuro de dibutilo, aceite de esperma sulfurado, alquifenol sulfurado, terpeno fosfosulfurado, dialquifosfitos, tiocarbamatos, fosforoditioatos de metales del Grupo II, sales de metales



1

del Grupo II de dialcarilfosfinoditioatos.

5

Las composiciones lubricantes que contienen los ésteres de este invento pueden contener también dispersantes sin cenizas, tales como derivados succínicos con sustituyentes hidrocarbonados de peso molecular superior de compuestos nitrogenados, especialmente poliaminas. Un tipo especialmente efectivo de dispersantes sin cenizas está constituido por los compuestos nitrogenados acilados descritos en la patente estadounidense 3.272.746.

10

Los fluidos de transmisión automática que contienen los ésteres del presente invento con frecuencia contienen aditivos antifricción para mejorar las llamadas características de deslizamiento-adherencia. Los aditivos son ilustrados por las aminas grasas como estearilamina y oleilamina, aminas alcoxiladas como los productos de reacción de aminas con óxido de etileno u óxido de propileno y otros derivados de aminas como los productos de reacción de una amina alcoxilada con ácido bórico u óxido de boro. Todavía otros aditivos antifricción son los ilustrados por el aceite de esperma, aceite de esperma sulfurado, metiloleato de estearilamida y otros agentes oleosos.

15

20

25

Los aditivos antes ilustrados pueden encontrarse presentes cada uno de ellos en las composiciones lubricantes a una concentración que oscila aproximadamente entre 0,01 % y 20 % en peso. En la mayoría de los casos, puede oscilar la concentración de cada uno de ellos entre 0,1 % y 10 % aproximadamente. Algunos ejemplos ilustrativos de las composiciones lubricantes consideradas en el presente invento son los siguientes (todos los porcentajes se dan en peso):

30

374730

19



- 1 Ejemplo A: Aceite base mineral SAE 10W-30, conteniendo 0,05 % del producto del Ejemplo 1.
- Ejemplo B: Aceite lubricante mineral SAE 20, conteniendo 0,1 % del producto del Ejemplo 16.
- 5 Ejemplo C: Aceite lubricante mineral SAE 20W-30, conteniendo 2,5 % del producto del Ejemplo 3 y 2% de dicitclohexilfosforoditioato cálcico.
- Ejemplo D: Aceite base mineral ATF, conteniendo 4 % del producto del Ejemplo 13, 0,2 % del producto de reacción de una dodecilamina etoxilada y óxido de boro, 0,8 % de aceite de esperma sulfurado y 0,95 % de un complejo metálico básico carbonatado preparado por carbonatación de una mezcla de aceite de esperma y un exceso de hidróxido bórico, en presencia de butilfenol como promotor.
- 10
- Ejemplo E: Aceite lubricante mineral SAE 10W-30, conteniendo 6 % del producto del Ejemplo 12, 0,1 % de fósforo en forma de dioctilfosforoditioato de cinc, 5 % de un sulfonato bórico básico preparado por carbonatación de una mezcla de caoba-sulfonato bórico y un exceso de óxido bórico en presencia de agua y octilfenol como promotor.
- 20
- Ejemplo F: Aceite base mineral ATF, conteniendo 2,5 % del producto del Ejemplo 1, 2 % del producto de reacción de tetraetilenpentamina y anhídrido succínico sustituido con poli-isobuteno (peso molecular, 1000), 2 % de fosfito de didecilo y 3 % de un complejo metálico básico preparado por carbonatación de ácido salicílico sustituido.
- 25
- 30



374730

1

do con poli-isobuteno (peso molecular, 300) y un exceso de hidróxido cálcico en presencia de alcohol metílico y ácido acético como promotor.

5

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

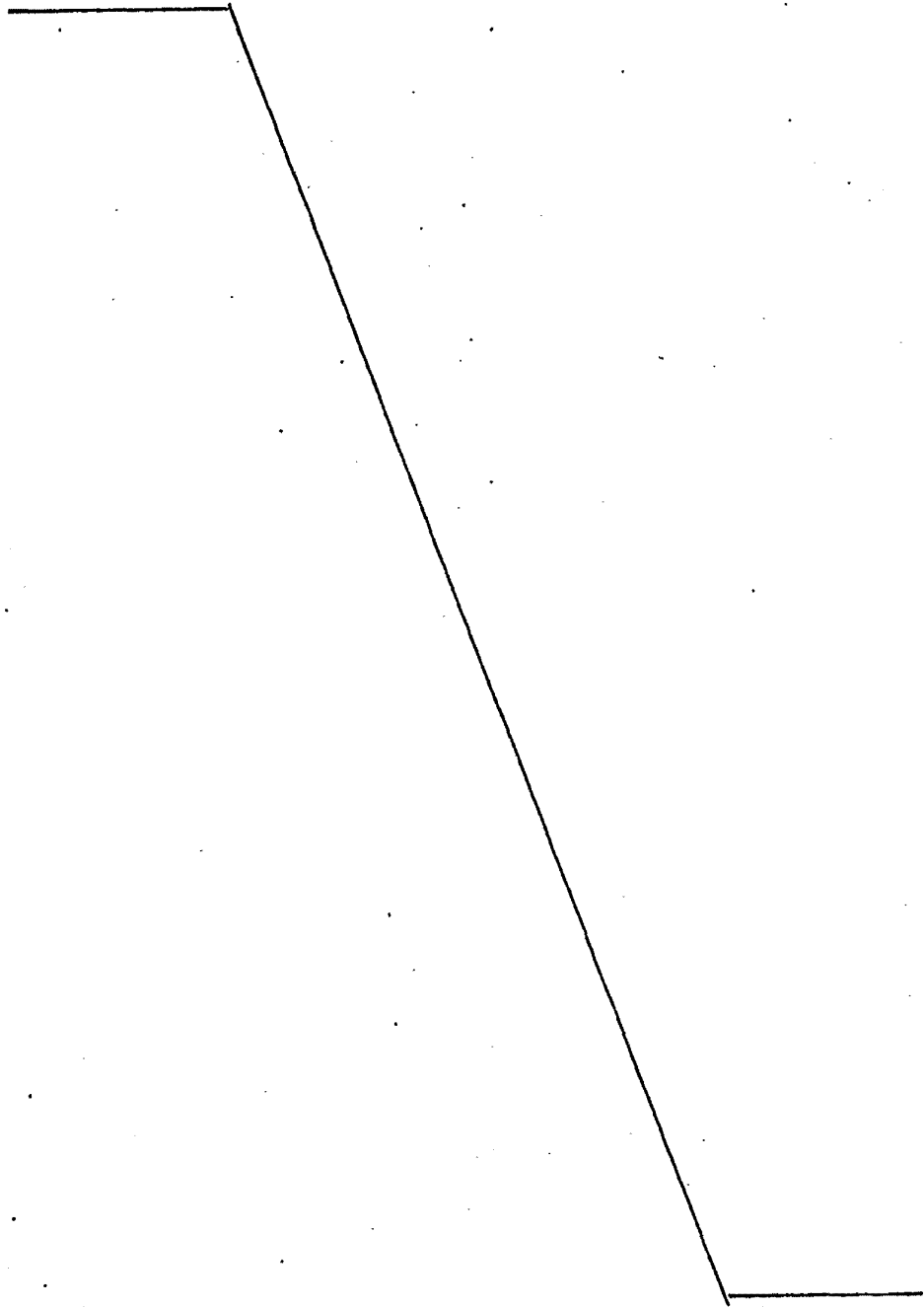
10

15

20

25

30



374730



- REIVINDICACIONES -

1

1. Un procedimiento para la preparación de un éster mixto nitrogenado que comprende las siguientes operaciones:

5

(1) Esterificar parcialmente un interpolímero de estireno-anhídrido maleico con una viscosidad específica reducida comprendida aproximadamente entre 0,05 y 2, con una mezcla de un alcohol de peso molecular relativamente elevado conteniendo como mínimo 7 átomos de carbono alifático y un alcohol de peso molecular relativamente bajo conteniendo no más de 6 átomos de carbono alifático con objeto de convertir de 50 % a 98 % aproximadamente de los radicales carboxilo del interpolímero en radicales éster, estando comprendida la relación molar del alcohol de peso molecular relativamente alto a alcohol de peso molecular relativamente bajo entre 2:1 y 9:1 aproximadamente y

10

15

20

(2) Neutralizar sustancialmente los radicales carboxilo restantes de dicho interpolímero con un compuesto poliamínico conteniendo un grupo amino primario o secundario.

25

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la esterificación de la fase (1) se realiza por etapas esterificando en primer lugar el interpolímero con el alcohol de peso molecular relativamente elevado y después con el alcohol de peso molecular relativamente bajo.

30

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la fase de esterificación (1) se realiza esterificando en primer lugar el interpolímero con el alcohol de peso molecular relativamente elevado para convertir por lo menos alrededor del 70 % de los radicales carboxilo del interpolí-

374730



1 mero en radicales éster y después con el alcohol de peso molecular relativamente bajo para convertir por lo menos alrededor del 90% de los radicales carboxilo del interpolímero en radicales éster.

5 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el interpolímero de estireno-anhídrido maléico es un copolímero que tiene una viscosidad específica reducida comprendida entre 0,5 y 1 aproximadamente, el alcohol de peso molecular relativamente elevado es una mezcla de alcoholes conteniendo de 8 a 18 átomos de carbono, el alcohol de peso molecular relativamente bajo es alcohol butílico y la relación molar de alcohol de peso molecular relativamente elevado a alcohol de peso molecular relativamente bajo esta comprendida aproximadamente ente 3:1 y 5:1 y el compuesto poliamínico es aminopropilmorfolina.

15 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el interpolímero de estireno-anhídrido maleico tiene una viscosidad específica reducida comprendida entre 0,3 y 1 aproximadamente.

20 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el grupo éster carboxílico de peso molecular relativamente elevado contiene de 8 a 24 átomos de carbono alifático en el radical éster, el grupo éster carboxílico de peso molecular relativamente bajo contiene de 3 a 5 átomos de carbono y el compuesto poliamínico empleado para neutralizar los radicales carboxi restantes es una mamina terciaria con un sustituyente amino (primario) alquilo.

25 7. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el interpolímero de estireno-anhídrido maleico es un terpolímero constituido por un mol de estireno, un mol de an-

30

374730



1

hídrido maléico y menos de unos 0,3 moles de un monómero vinílico.

5

8. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ESTER MIXTO NITROGENADO.

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y cuatro páginas mecanografiadas.

Madrid 19 de diciembre de 1969

BERNARDO UNGRIA
P.P.

15

20

25

30