

415554



415554

P.- 54.378

K 44 SPA

Int. Cl.: C08F

MEMORIA DESCRIPTIVA

F.C. 17-6-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

entidad holandesa

establecida en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIMERO HIDRO-  
CARBONADO MODIFICADO"

(Clase Internacional C08f )



27

415554

El invento se refiere a un procedimiento pa  
ra la preparación de un polímero hidrocarbonado modi-  
ficado tratando el polímero con 0,001-20% en peso, ba  
sado en el polímero, de una sulfonilazida orgánica a  
5 una temperatura comprendida entre 115°C y 250°C.

Es conocido que polímeros hidrocarbonados,  
incluyendo cis-1,4-poliisopreno, polibutadieno y cau-  
cho de estireno-butadieno, pero particularmente poli-  
propileno y poliisobutileno, pueden ser modificados  
10 por calentamiento con una monosulfonilazida que tiene  
la fórmula  $RSO_2N_3$ , en donde R representa un radical  
orgánico. En calidad de agente modificador puede em-  
plearse m-carboxibenceno-sulfonilazida (es decir el  
ácido 3-azido-sulfonilbenzoico). La cantidad de azida  
15 empleada puede variar desde 0,001 a 20% en peso, basa  
do en el polímero que ha de ser modificado. La sulfo-  
nilazida puede mezclarse con el polímero en estado só-  
lido por medio de un molino de caucho usual o en la  
forma de una solución. El procedimiento de modifica-  
20 ción se efectúa calentando la mezcla resultante a una  
temperatura a la cual se descompone la sulfonilazida,  
temperatura que puede variar desde 90°C hasta 300°C.  
Por ejemplo, el polipropileno se modifica mezclándolo  
con 2%, basado en el peso del polímero, de 3-piridino-  
25 -sulfonilazida y calentando la mezcla resultante duran



415554

te dos horas a 150°C. El objeto del método conocido de modificación es el de preparar productos que tengan propiedades mejoradas de capacidad de tinción, capacidad de emulsificación y adherencia a otros materiales.

5

Se ha encontrado que los polímeros hidrocarbonados son mejorados también en aspectos diferentes (por ejemplo con respecto a la resistencia en crudo) empleando en calidad de sulfonilazida un éster silílico de una sulfonilazida orgánica con al menos un grupo carboxilo.

10

Actualmente, de acuerdo con el invento se proporciona un procedimiento, que comprende añadir a un polímero hidrocarbonado 0,001-20% en peso -basado en el polímero- de un éster silílico de una sulfonilazida orgánica con al menos un grupo carboxilo, hidrolizar luego el éster silílico y calentar la mezcla a una temperatura comprendida entre 115°C y 250°C. Los ésteres silílicos son compuestos nuevos. El invento también se refiere a los ésteres silílicos de sulfonilazidas orgánicas con al menos un grupo carboxilo y a un procedimiento para preparar tales ésteres.

15

20

El éster silílico debe mezclarse con el polímero a una temperatura que está por debajo de la temperatura a la cual se descompone el éster. Se prefie-

25



415554

re que el éster silílico se mezcle con el polímero a una temperatura inferior a 130°C, particularmente inferior a 120°C. La adición del éster silílico al polímero a una temperatura inferior a 130°C es denominada en esta memoria de modo resumido, en lo que sigue "etapa A". El calentamiento de la mezcla a una temperatura entre 115°C y 250°C es denominado resumidamente en lo que sigue "etapa B".

Los ésteres silílicos de sulfonilazidas con al menos un grupo carboxilo que han de ser empleados de acuerdo con el invento pueden tener más de un grupo azidosulfonilo, pero son preferidos ésteres que contienen solamente un grupo azidosulfonilo. Los ésteres silílicos pueden representarse por la fórmula general  $(N_3SO_2)_m-A-(C(O)OR)_n$ , en donde A es un grupo orgánico, por ejemplo un grupo fenileno, R es hidrógeno o un grupo sililo, y m y n representan números enteros de 1 a 3, preferiblemente 1, siendo al menos uno de los R un grupo sililo  $(-SiH_xR'_y)$ , en donde R' es un grupo orgánico, x es 1, preferiblemente 0, e y es 2 ó 3, preferiblemente 3, de modo que  $x + y = 3$ ).

Los ésteres silílicos pueden derivarse de sulfonilazidas alifáticas que contienen al menos un grupo carboxilo, tales como el éster trimetilsilílico del ácido 4-azidosulfonil-butírico. Se da preferencia,



415554

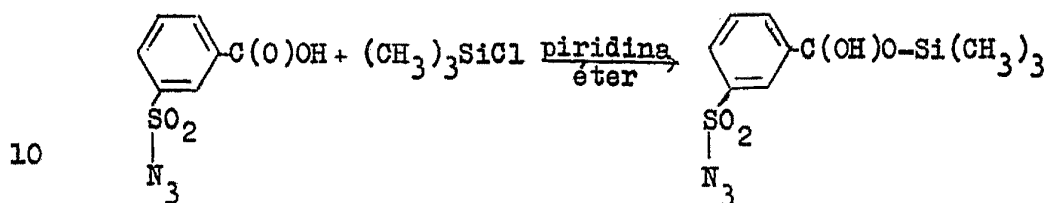
sin embargo, a ésteres silílicos de compuestos azido-  
sulfonilcarboxílicos aromáticos que tienen la fórmula  
anterior, en la cual A representa un grupo aromático,  
tal como un grupo fenileno, tolileno o naftaleno. Los  
5 ésteres silílicos pueden, por ejemplo, ser derivados  
de ácido 3-azidosulfonilbenzoico, ácido 3-azidosulfo-  
nil-6-hidroxibenzoico, ácido 3-azidosulfonil-6-cloro-  
benzoico, ácido 4-azidosulfonil-fenoxiacético, ácido  
4-azidosulfonil-benceno-1,2-dicarboxílico, ácido 5-azi-  
10 dosulfonil-naftaleno-1-carboxílico, ácido 3-azidosul-  
fonil-4-neopentilbenzoico y ácido 3-azidosulfonil-4-  
-etilbenzoico. Se obtienen excelentes resultados con  
el éster trimetilsilílico de ácido 3-azidosulfonilben-  
zoico.

15 Los ésteres pueden prepararse por sililación  
de compuestos de azidosulfonilcarboxílicos. Por sili-  
lación se entiende generalmente la adición de un gru-  
po organosililo ( $-\text{SiH}_{0-1}\text{R}'_{3-2}$ ), en particular un gru-  
po trimetilsililo, a compuestos orgánicos. Agentes de  
20 sililación conocidos son, por ejemplo, hexametil-disi-  
lázano N-trimetil-silil-dimetilamina, bis(trimetilsil-  
lil)-acetamida, bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida,  
dimetil-clorosilano, tetrametil-disilazano, bromometil-  
-dimetil-clorosilano, clorometil-dimetil-clorosilano,  
25 bis(clorometil)tetrametil-disilazano, y N-trimetil-si-



415554

lilacetamida. Se prefiere el trimetil-clorosilano, es-  
tando generalmente también presente una amina terciaria,  
tal como trietilamina, o piridina, para fijar el  
HCl separado. La reacción transcurre, por ejemplo, de  
5 acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



Ejemplos de compuestos azidosulfonilcarboxílicos que  
pueden ser sililados de acuerdo con el invento han si-  
do mencionados en lo que antecede.  
15

Las condiciones adecuadas para la reacción  
de sililación son: proporciones aproximadamente este-  
quiométricas (equimolares) entre el agente de silila-  
ción y los grupos carboxilo del compuesto azidosulfo-  
nílico; la amina terciaria en una cantidad que sea apro-  
ximadamente equivalente a la cantidad del cloruro de  
20 hidrógeno separado; temperaturas de reacción entre  
-55°C y 110°C, preferiblemente entre 5°C y 80°C; un  
medio de reacción anhidro; en calidad de disolventes,  
por ejemplo, tolueno, xileno, éter dietílico o disul-  
25



415554

furo de carbono. Puesto que la reacción es exotérmica, es deseable que la temperatura de reacción sea mantenida en el nivel deseado por enfriamiento. La sal de amina/HCl precipitada puede ser separada por filtración  
5 después de haberse completado la reacción y el disolvente puede ser separado por destilación. Si se desea, también es posible emplear la solución del éster silícico tal cual.

10 Cuando se emplea en la modificación de polímeros hidrocarbonados el éster silícico está preferiblemente en una solución que contiene 0,001-20% en peso (basado en el polímero) del éster silícico. Se prefiere una cantidad de 0,01-5% en peso, en particular de 0,05-0,5% en peso, del éster silícico. Estas cantidades preferidas son empleadas especialmente en la modificación de un polímero diénico en calidad de polímero hidrocarbonado. La concentración del éster silícico en la solución puede variar entre 1 y 90% en peso, en particular entre 20 y 60% en peso. Disolventes  
15 adecuados para esta solución son los mencionados anteriormente como empleados en la preparación de ésteres. Disolventes particularmente adecuados para el invento son hidrocarburos alifáticos, tales como iso-pentano, n-hexano, iso-octano, queroseno, fracciones de aceite  
20 lubricante, especialmente cuando se modifican políme-  
25



27  
415554

ros diénicos disueltos en hidrocarburos alifáticos. En este caso también es posible disolver simplemente el éster silílico en la solución del polímero diénico propiamente dicho; el éster es muy fácilmente soluble en ella.

5

Los polímeros hidrocarbonados que pueden ser modificados de acuerdo con el invento pueden ser saturados o no saturados, cristalinos o amorfos, lineales o ramificados. Ejemplos de polímeros de partida adecuados son polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno y propileno, poliestireno y poliisobuteno.

10

El invento es particularmente importante para polímeros de dienos conjugados, tales como polibutadieno, cis-1,4-poliisopreno y copolímeros al azar de estireno/butadieno. Preferiblemente el éster silílico se añade a un aglutinante, es decir una solución del polímero en disolventes apolares. El invento puede aplicarse muy satisfactoriamente a cauchos de isopreno preparados con un hidrocarbilo-litio o un iniciador de Ziegler, cuyo IVL (índice de viscosidad límite) es de 2-8 dl/g (medido en tolueno a 30°C).

15

20

Particularmente es con polímeros de dienos conjugados con los que la modificación de acuerdo con el invento presenta grandes ventajas, en particular cuando una solución del polímero se mezcla con la so-

25



415554

lución del éster silílico. En primer lugar la cantidad de energía requerida para mezclar es mucho más pequeña que cuando el compuesto de carboxi-sulfonilazida se mezcla en masa fundida con el polímero. Además,  
5 no obstante, el mezclado puede ser efectuado a una temperatura más baja. Esto, combinado con el hecho de que no se ejercen esfuerzos de cizallamiento, o si se ejercen son solamente pequeños sobre el polímero, da como resultado que no tenga lugar ninguna o apenas ninguna  
10 degradación del polímero.

Se ha encontrado que las composiciones vulcanizables, que contienen azufre, basadas en un polímero diénico conjugado modificado de acuerdo con el invento poseen propiedades mecánicas sustancialmente mejoradas (resistencia en crudo). Por "composición vulcanizable" se entiende la composición en la cual todos los ingredientes requeridos o deseados para la vulcanización se encuentran presentes y que por consiguiente está presta para ser vulcanizada. Por "composición  
15 que contiene azufre" se entiende una composición que, basado en el polímero, contiene al menos 0,5% en peso de azufre libre o de un acelerador de vulcanización que proporciona azufre. Las composiciones consideradas  
20 contienen también preferiblemente un óxido y/o una sal de un metal divalente (tal como por ejemplo, óxido de  
25



415554

zinc, óxido de plomo, estearato de zinc, estearato de plomo o combinaciones de dichos óxidos con ácido esteárico). Además, pueden estar presentes, si se desea, otros aditivos, en particular cargas de refuerzo.

5 Sin son empleadas cargas de refuerzo, las propiedades mecánicas de las composiciones vulcanizables tienen valores óptimos si todas estas cargas y todos los otros aditivos antes mencionados se mezclan solamente con el polímero diénico modificado obtenido  
10 en la etapa B - calentamiento a 115-250°C- una vez que esta etapa ha sido completada, siendo preferiblemente la temperatura de mezclado inferior a 100°C. En algunos casos será preferible, no obstante, que la carga de refuerzo se encuentre ya presente durante la etapa  
15 A - mezclado del éster silílico con el polímero a una temperatura inferior a 130°C - ( y por lo tanto también durante la etapa B). En estos casos es esencial, sin embargo, que el azufre sea solamente mezclado con el polímero diénico modificado después de que haya sido  
20 completada la etapa B, debido a que de otro modo podría tener lugar la vulcanización prematuramente. De nuevo, se prefiere emplear una temperatura inferior a 100°C durante este mezclado. Como regla general, el acelerador se añade junto con el azufre. Similarmente,  
25 los óxidos y/o las sales de metales divalentes son pre

415554



feriblemente mezcladas solamente con el polímero dié-  
nico modificado después de que haya sido completada la  
etapa B. Si se han llevado a cabo así las etapas A y B  
en presencia de una carga de refuerzo y se ha empleado  
5 algo más de azida que la que sería suficiente si la  
carga de refuerzo hubiera sido añadida después de la  
etapa B, las composiciones vulcanizables finales ten-  
drán todavía una resistencia en crudo favorable.

Si se desea, puede ser empleada una pequeña  
10 cantidad (por ejemplo de 1-10 partes en peso por cada  
100 partes en peso del polímero diénico a modificar)  
de un aceite de tratamiento juntamente con la carga de  
refuerzo durante la etapa A. También es posible efec-  
tuar la etapa A en presencia de otros aditivos, tales  
15 como por ejemplo agentes antioxidantes, antiozonantes,  
pigmentos y cargas no reforzantes, con la condición  
de que estas sustancias no reaccionen demasiado fuer-  
temente con la azida o con el producto de descomposi-  
ción de ésta durante la etapa A y/o la etapa B. Si se  
20 desea emplear aceites extendedores, que usualmente se  
incorporan en cantidades relativamente grandes, dichos  
aceites se añaden en general solamente después de com-  
pletar la etapa B.

Como se ha explicado en lo que antecede, el  
25 éster silílico puede ser mezclado con soluciones del



415554

polímero. También es posible mezclar polímero fundido con una solución de éster silílico a una temperatura inferior a 130°C.

5 De acuerdo con otro método, un polímero sólido, por ejemplo en la forma de un hilo o tela, puede ser humedecido, con el éster silílico, - si se encuentra en estado líquido - o también con una solución del éster silílico, de modo que sea tratada solamente la superficie. Las temperaturas empleadas son preferi-  
10 blemente tan bajas como sea posible, tales como la temperatura ambiente.

Después de que el polímero hidrocarbonado ha sido puesto en contacto con la solución de éster silílico, el éster es hidrolizado. Esto puede efectuar-  
15 se por medio de la humedad que ya se encuentra presente, por ejemplo, en la mezcla del polímero disuelto y el éster silílico. En la reacción que ya transcurre a la temperatura ambiente, se forma un ácido azidosulfonil-carboxílico orgánico, separándose un disiloxano, teniendo dicho ácido la fórmula  $(N_3SO_2)_m-A-(COOH)_n$ ,  
20 en donde A, m y n tienen los significados anteriores. En el caso de una mezcla de polímero disuelto y éster silílico, es ventajoso combinar la eliminación del disolvente con la hidrólisis separando por vapor la mezcla.  
25 Las telas e hilos que son impregnadas con el és-



415554

ter silílico (solución) pueden también ser tratadas con vapor para hidrolizar el éster, por ejemplo a 105°C, con la condición de que el polímero tenga todavía suficiente estabilidad dimensional a esta temperatura.

5                    Después de hidrólisis, la temperatura del polímero, que la mayor parte de las veces está todavía húmedo, se eleva hasta un valor entre 115°C y 250°C (etapa B). El grupo azidosulfonilo reacciona luego con el polímero hidrocarbonado, siendo separado nitrógeno.

10 El grupo azidosulfonilo reacciona en un tiempo corto a una temperatura relativamente baja con los dobles enlaces del polímero (dieno) aún presentes. A temperaturas inferiores a 200°C, preferiblemente comprendidas entre 135°C y 160°C, la reacción con un polímero diénico es completada la mayor parte de la veces dentro

15 de 15 minutos, por ejemplo entre 0,5 y 10 minutos. Con polímeros saturados tales como polipropileno, la reacción transcurre más lentamente, por ejemplo, durante 2 días a 115°C, 5 horas a 150°C o más de 15 minutos a

20 160°C. Si se desea, la etapa B y la etapa de hidrólisis pueden ser combinadas.

#### EJEMPLO I

25                    A una solución de ácido 3-azidosulfonilbenzoico y 1,1 equivalentes de piridina (basados en el



415554

ácido) en éter dietílico anhidro se añadió una cantidad de 1,1 equivalentes (basados en el ácido) de cloruro de trimetilsililo a la temperatura ambiente con la exclusión de humedad (atmósfera de nitrógeno). Después de agitación durante 1,5 horas a la temperatura ambiente, la sal de piridina/HCl resultante se separó por filtración con la exclusión de la humedad.

El filtrado fue concentrado bajo nitrógeno a presión reducida para evaporar éter, piridina y cloruro de trimetilsililo. Quedó un aceite incoloro que - de acuerdo con el análisis por espectroscopia infrarroja - consistía en éster trimetilsilílico de ácido 3-azidosulfonilbenzoico sustancialmente puro. (Cualesquiera vestigios de ácido no reaccionado pueden ser eliminados incorporando el aceite en pentano o hexano y separando por filtración el ácido insoluble en dicha fase). El espectro infrarrojo del éster era completamente idéntico a la estructura considerada (no había absorción correspondiente a OH, había una fuerte absorción correspondiente a azida a  $2119\text{ cm}^{-1}$  y una fuerte absorción correspondiente al grupo C=O a  $1690\text{ cm}^{-1}$ ). En calidad de prueba adicional de la estructura, el éster fue tratado con agua a la temperatura ambiente, y se recuperó ácido 3-azidosulfonilbenzoico, lo que se pone en evidencia por : (a) el punto de fusión ( $122-125^{\circ}\text{C}$ )



415554

con descomposición), (b) el punto de fusión mixto con ácido auténtico (122-125°C con descomposición), y (c) el espectro infrarrojo del producto de hidrólisis que era idéntico al del ácido 3-azidosulfonilbenzoico pu-  
5 ro (absorción correspondiente a OH a 2800-3300  $\text{cm}^{-1}$ , absorción correspondiente a C=O a 1665  $\text{cm}^{-1}$  y absorción correspondiente al grupo azido a 2125  $\text{cm}^{-1}$ ).

El éster silílico era soluble en pentano, hexano, benceno, amilenos (isopentenos), éter dietílico y cloroformo. Por otra parte, el ácido era inso-  
10 luble en disolventes hidrocarbonados saturados y no saturados.

#### EJEMPLO II

15 (a) El material de partida era una de solución al 7% en peso de poliisopreno con un IYL de 7,0 dl/g en amilenos, que consistía sustancialmente en una mezcla de isopenteno/isopentano/n-pentano. A esta solución fueron añadidas a 40°C diversas cantidades (véase la Tabla) de una solución al 50% en peso de éster  
20 trimetilsilílico de ácido 3-azidosulfonilbenzoico, después de lo cual la mezcla fue agitada a esta temperatura durante 0,5 horas. Los disolventes fueron subsiguientemente eliminados por separación con vapor a 100°C  
25 durante 0,5 horas, después de lo cual el caucho húme-

415554



do fue secado en vacío a 40°C durante 20 horas. El caucho seco fue luego calentado a 150°C durante 5 minutos.

(b) A partir de los cauchos de poliisopreno modificados resultantes fueron preparadas luego composiciones vulcanizables en un molino Schwabenthan a 65°C y con un tiempo de molienda de 18 minutos de acuerdo con la receta siguiente:

	Polímero	100 partes en peso			
10	Negro de humo HAF	50	"	"	"
	ZnO	5	"	"	"
	Acido esteárico	3	"	"	"
	Flectol H (a)	1	"	"	"
	Santoflex 13 (b)	1	"	"	"
15	Dutrex 729 HP (c)	4	"	"	"
	Azufre	2,25	"	"	"
	Santocure (d)	0,9	"	"	"

(a) Marca registrada para trimetildihidroquinoleína polimerizada

20 (b) Marca registrada para N-1,3-dimetil-butil-N'-fenil-parafenilendiamina

(c) Marca registrada para un aceite aromático de tratamiento

25 (d) Marca registrada para N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfeno-amida.



27

415554

Las composiciones fueron calentadas subsiguientemente en un molde a 80°C durante 5 minutos, después de lo cual fueron determinadas la resistencia a la tracción y el alargamiento en la rotura a la temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

5

Experi- mento	Partes en pe- so de éster silílico/100 partes de po- liisopreno	Composición vulcanizable		IVL (dl/g) de caucho modifica- do	
		resistencia a la tracción kN/m <sup>2</sup>	alargamien- to en la rotura, %		
10	(a) pa- ra com- paración	0	157	360	6,8
	1)	0,10	920	1040	5,9
	2)	0,15	1420	950	6,8
	3)	0,20	1420	625	6,8

15

### EJEMPLO III

A 300 litros de una solución al 18% en peso de poliisopreno (preparada con sec-butil-litio en calidad de iniciador, con IVL 6,5 dl/g) en amilenos se añadió una cantidad de 76 g de éster trimetilsilílico de ácido 3-azidosulfonilbenzoico, en forma de una solución al 50% en peso de amilenos, (es decir 0,2% en peso basado en poliisopreno). Después de una agitación de 1 hora el disolvente fue eliminado por medio de vapor (100°C,

20

25



415554

0,5 horas). Los grumos de caucho húmedos fueron alimentados a un extrusor FOMMCO. La temperatura de la sección inicial era 120°C y la de la sección final 150°C. (Como todos los extrusores, un extrusor FOMMCO está provisto con uno o más tornillos de amasado. El barril en el cual gira el tornillo está provisto de un cierto número de ranuras que facilitan la eliminación del agua y los disolventes. El caucho secado es extruido desde el cabezal de hilera de la máquina). Del caucho seco resultante (300 g) se preparó una composición vulcanizable de acuerdo con la receta anterior en un molino Troester a 65°C (18 minutos).

Para comparación, se repitió el experimento sin el empleo de éster trimetilsilílico del ácido 3-azidosulfonilbenzoico.

Experimento	IVL del caucho modificado (dl/g)	Composición vulcanizable	
		resistencia a la tracción (kN/m <sup>2</sup> )	alargamiento en la rotura, %
4) con éster silílico	4,0	1440	1045
(b) sin éster silílico	5,7	245	840



415554

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 7 de Junio de 1972, bajo el Nº 7207689, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para preparar un polímero hidrocarbonado modificado, que comprende añadir al polímero 0,001-20% en peso - basado en el polímero - de un éster silílico de una sulfonilazida orgánica con al menos un grupo carboxilo, hidrolizar luego el éster y calentar la mezcla a una temperatura comprendida entre 115°C y 250°C.

16-7-73

- 19 -



27

415554

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el cual el éster silílico se mezcla con el polímero a una temperatura inferior a 130°C, particularmente inferior a 120°C.

5 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el cual se hace uso de un éster silílico de la fórmula  $(N_3SO_2)_m-A-(C(O)OR)_n$ , en donde A es un grupo orgánico, R es hidrógeno o un grupo sililo, y m y n representan números enteros de 1 a 3, siendo al menos uno de los R un grupo sililo.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, en el cual A es un grupo aromático.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 3ª ó 4ª, en el cual m y n son 1.

15 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, en el cual el éster silílico usado es el éster trimetilsilílico de ácido 3-azidosulfonilbenzoico.

20 7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el éster silílico es usado en forma de una solución.

8ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el polímero hidrocarbonado es un polímero de un dieno conjugado.

25 9ª.- Procedimiento según la reivindicación

415554



8ª, en el cual el polímero hidrocarbonado es un caucho de isopreno con un IVL comprendido entre 2 y 8 dl/g.

5 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8ª ó 9ª, en el cual el éster silílico se mezcla con una solución del polímero.

10 11ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el éster silílico es empleado en una cantidad de 0,01-5% en peso (basado en el polímero).

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, en el cual el éster silílico se emplea en una cantidad de 0,05-0,5% en peso.

15 13ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la hidrólisis del éster silílico se efectúa por separación con vapor de la mezcla, con eliminación simultánea de cualquier disolvente presente.

20 14ª.- Un procedimiento para preparar un polímero hidrocarbonado modificado.

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

25

11.12.73

- 21 -



415554

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

Madrid, 18 de Diciembre de 1973  
P.A. Fernando de Castro  
*[Handwritten signature]*

11.12.73  
MCM

*[Handwritten signature]*