

419452



P - 55.504

K 64 SPA

Int. Cl.: CORF
----------------

MEMORIA DESCRIPTIVA

F.E. 30-9-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ  
B.V.

entidad holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya,  
Holanda.

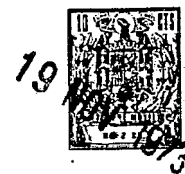
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIMERO DE HI-  
DROCARBURO MODIFICADO".

(Clase Internacional C08d)

13.11.73

- 1 -

419452



Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar un polímero de hidrocarburo modificado, tratando el polímero con 0,001 a 20% en peso, con respecto al polímero, de una sulfonilazida orgánica, a una temperatura superior a 50°C.

Es sabido que los polímeros de hidrocarburos que incluyen el poli(cis-1,4-isopreno), el poli-butadieno y caucho de estireno-butadieno, y particularmente el polipropileno y el poliisobutileno, pueden modificarse por calentamiento con monosulfonilazida que tiene la fórmula  $RSO_2N_3$ , donde R representa un radical orgánico. Como agente modificador puede usarse m-carboxibenceno sulfonilazida (es decir, ácido 3-azidosulfonil-benzoico). La proporción de azida usada puede variar desde 0,001 a 20% en peso, con respecto al polímero que ha de modificarse. La sulfonilazida puede mezclarse con el polímero en estado sólido por medio de un molino de caucho convencional, o en forma de una disolución. El procedimiento de modificación se efectúa calentando la mezcla resultante hasta una temperatura a la que la sulfonilazida se descompone, temperatura que puede ser de 90°C a 300°C. El polipropileno, por ejemplo, se modifica mezclándolo con 2%, con respecto al peso del polímero, de 3-piridinsulfonilazida, y calentando la mezcla resultante durante 2 horas a 150°C. El objeto del método de

419452



modificación conocido es preparar productos que tengan una mejor capacidad de coloración, aptitud para ser emulsionados, y adhesión a otros materiales.

5 Se ha encontrado que los polimeros de hidrocarburos se mejoran también en diferentes aspectos (por ejemplo en lo que se refiere a la resistencia en crudo) usando como sulfonilazida un anhídrido mixto de una sulfonilazida orgánica con al menos un grupo carboxilo.

10 Ahora se proporciona, según la invención, un procedimiento que comprende añadir a un polímero de hidrocarburo de 0,001 a 20% en peso, con respecto al peso del polímero, de un anhídrido mixto de una sulfonilazida orgánica con al menos un grupo carboxilo, hidrolizar después el anhídrido, y calentar la mezcla a una  
15 temperatura superior a 50°C. Los anhídridos mixtos de sulfonilazidas con al menos un grupo carboxilo son nuevos compuestos. La invención se refiere también a esta clase de compuestos y a un procedimiento de preparar es-  
20 tos compuestos. Se considera que la expresión "anhídridos" se refiere también a los tioanhídridos.

El anhídrido ha de mezclarse con el polímero a una temperatura que es inferior a la temperatura a la que se descompone el anhídrido. Se prefiere que el  
25 anhídrido se mezcle con el polímero a una temperatura

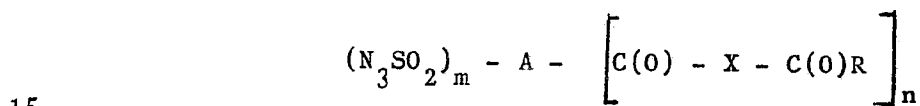
419452



inferior a 130°C, y en particular inferior a 70°C.

La adición del anhídrido al polímero, la hidrólisis del anhídrido, y el calentamiento de la mezcla, se denominan en la invención de modo abreviado "operación A", "operación B" y "operación C", respectivamente.

Los anhídridos mixtos de sufonilazidas con al menos un grupo carboxilo que han de emplearse según la invención pueden llevar más de un grupo azido-sulfonilo, pero se prefieren los anhídridos que contienen sólo un grupo azidosulfonilo. Los anhídridos pueden representarse por la fórmula general:



en la que A representa un radical orgánico, preferiblemente un radical aromático, y en particular un grupo fenileno, R representa un radical hidrocarbilo, preferiblemente un radical de hidrocarbilo saturado, que puede estar sustituido o no sustituido, y X representa azufre, o, preferiblemente, oxígeno, y m y n representan números enteros de 1 a 3, preferiblemente 1.

Los anhídridos mixtos pueden derivarse de sulfonil-azidas alifáticas con al menos un grupo carboxilo, tal como el ácido 4-azidosulfonilbutírico. Prefe-

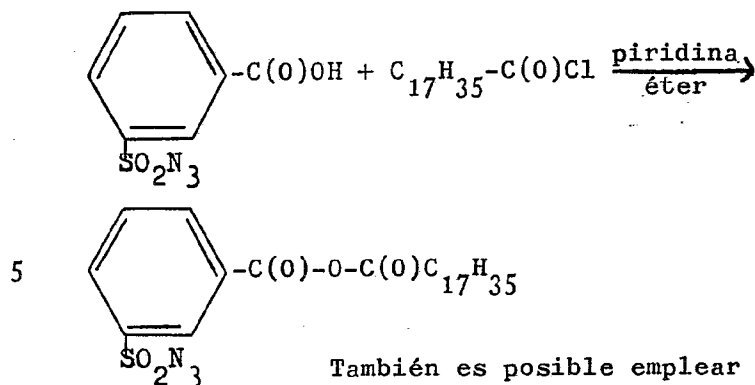
419452



riblemente, sin embargo, se usan anhídridos de compuestos azidosulfonilcarboxílicos aromáticos de la fórmula anterior, en los que A representa un radical aromático tal como un radical fenileno, toluileno, naftaleno ó p-fenoximetileno. Los anhídridos mixtos pueden derivarse, por ejemplo, del ácido 3-azidosulfonilbenzoico, ácido 3-azidosulfonil-6-clorobenzoico, ácido 4-azidosulfonilfenoxiacético, ácido 4-azidosulfonilbenceno-1,2-dicarboxílico, ácido 5-azidosulfonilnaftalen-1-carboxílico, ácido 3-azidosulfonil-4-neopentilbenzoico, y ácido 3-azidosulfonil-4-etilbenzoico. Se obtienen buenos resultados con anhídridos mixtos de ácido 3-azidosulfonilbenzoico. El radical R es preferiblemente un radical alcohilo con al menos 5 átomos de carbono, y en particular con al menos 10 átomos de carbono. Se obtienen buenos resultados con anhídridos mixtos de ácido esteárico, siendo R un radical heptadecilo.

Los nuevos anhídridos mixtos pueden prepararse de manera convencional. Por ejemplo, un ácido azidosulfonilcarboxílico puede convertirse con un halogenuro de acilo, y en particular un cloruro de acilo, y en presencia de un aceptor de halogenuro de hidrógeno, tal como piridina o trietilamina, por ejemplo, según el siguiente esquema de reacción.

419452



También es posible emplear uno de los métodos de preparación siguientes: conversión de una sal de metal alcalino de un ácido azidosulfonilcarboxílico con un halogenuro de acilo; conversión de un halogenuro de ácido azidosulfonilcarboxílico con una sal de metal alcalino de un ácido graso, o con ácido graso en presencia de un aceptor de halogenuro de hidrógeno.

10

Los anhídridos de la fórmula general citada anteriormente en los que X representa azufre pueden prepararse, por ejemplo, convirtiendo un halogenuro de ácido azidosulfonilcarboxílico con una sal, por ejemplo una sal de plomo, de un ácido tióxico.

15

Las condiciones adecuadas para la formación del anhídrido son: una proporción de los componentes de reacción comprendida entre la estequiométrica y un exceso de dos a tres veces la proporción estequiométrica de uno de los componentes; temperaturas de reacción entre  $-5^{\circ}\text{C}$  y  $130^{\circ}\text{C}$ , y preferiblemente entre  $25^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ ; un medio de reacción anhidro, con, por ejemplo, tolueno, xileno,

20

25

419452



éter dietílico o disulfuro de carbono como disolvente.

5 Cuando se emplea para la modificación de  
polímeros de hidrocarburos, el anhídrido mixto está pre-  
sente preferiblemente en una disolución que contiene de  
0,001 a 20% en peso (calculado con relación al polímero)  
del anhídrido. La cantidad empleada del anhídrido es,  
preferiblemente, de 0,01 a 5% en peso, y en particular  
de 0,05 a 0,8% en peso. Estas cantidades preferidas  
se emplean particularmente cuando el polímero de hidro-  
10 carburo que ha de modificarse es un polímero de dieno.  
La concentración del anhídrido en la disolución puede  
estar comprendida entre 1 y 90% en peso, y en particu-  
lar entre 20 y 60% en peso. Los disolventes adecuados  
para estas disoluciones comprenden los citados anterior-  
15 mente para uso en la preparación de los anhídridos. Los  
disolventes que son particularmente adecuados para la  
aplicación según la invención son los hidrocarburos alifáticos,  
tales como isopentano, n-hexano, isooctano,  
fracciones de queroseno y fracciones de aceites lubrican-  
20 tes, particularmente cuando se modifican polímeros de di-  
eno en disolución en hidrocarburos alifáticos. En este  
caso el anhídrido puede también simplemente disolver en  
el propio polímero diénico, en el que se disuelve muy  
bien.

25 La operación A del procedimiento según la

419452



invención, que es la adición del anhídrido al polímero, se efectúa preferiblemente mezclando simplemente disoluciones del polímero y del anhídrido. También es posible mezclar polímero fundido con el anhídrido o con una disolución del mismo, a temperaturas a las que no hay descomposición o reacción observable de la azida. Estas temperaturas son en general inferiores a 130°C, y en particular inferiores a 70°C. Si el polímero está en forma de un hilo o un material textil, puede ser humectado con el anhídrido, si es líquido, o también con una disolución del anhídrido, de modo que sólo la superficie del polímero se pone en contacto con el anhídrido. Preferiblemente, las temperaturas adoptadas son tan bajas como sea posible, por ejemplo la temperatura ambiente.

Después de que el polímero de hidrocarburo se ha puesto en contacto con el anhídrido, el anhídrido es hidrolizado (operación B). La hidrólisis puede efectuarse por medio de la humedad presente en la mezcla de polímero disuelto y anhídrido. Durante la reacción, que transcurre a temperatura elevada, se desprende un ácido carboxílico y se forma un ácido azidosulfonilcarboxílico orgánico con la fórmula  $(N_3SO_2)_m - A - (C(O)XH)_n$ , en la que A, X, m y n tienen el significado antes indicado. Usualmente, la temperatura adoptada para la hidrólisis es superior a 55°C, y en particular superior a 85°C.

419452



Si se emplea una mezcla de polímero disuelto y anhídrido, es ventajoso combinar la extracción de disolvente con la hidrólisis, sometiendo la mezcla a un arrastre con vapor de agua. Los materiales textiles e hilos que han sido impregnados con el anhídrido pueden someterse también a un tratamiento con vapor de agua, con el fin de causar la hidrólisis del anhídrido, por ejemplo a 105°C, siempre que el polímero tenga suficiente estabilidad dimensional a esta temperatura.

Después de la hidrólisis, la temperatura del polímero, que frecuentemente está todavía húmedo, se eleva a más de 50-70°C, y en particular a entre 75°C y 250°C (operación C). El grupo azidosulfonilo reacciona entonces con el polímero de hidrocarburo con desprendimiento de nitrógeno. Incluso a una temperatura relativamente baja, el grupo azidosulfonilo reaccionará bastante rápidamente con los dobles enlaces disponibles de un polímero (diénico). A temperaturas inferiores a 200°C, y preferiblemente entre 135°C y 160°C, la reacción con un polímero diénico es completa con frecuencia al cabo de menos de 15 minutos, por ejemplo entre 0,5 y 10 minutos. La reacción con polímeros virtualmente saturados, tales como polipropileno, es mucho más lenta, tardando, por ejemplo, dos días a 115°C, cinco horas a 150°C, o más de 15 minutos a 160°C. Si se desea pueden combinarse la ope-

419452



ración C y la operación de hidrólisis (operación B).

Los polímeros de hidrocarburos que pueden modificarse según la invención pueden ser saturados o no saturados, cristalinos o amorfos, lineales o ramificados. Son ejemplos de polímeros de partida adecuados polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno y propileno, poliestireno y poliisobutileno.

La invención es de particular importancia para polímeros de dienos conjugados tales como el polibutadieno, el poli(cis-1,4-isopreno) y los copolímeros al azar de estireno-butadieno. Preferiblemente, el anhídrido se añade a un ligante, es decir una disolución del polímero en un disolvente apolar. Pueden obtenerse buenos resultados cuando la invención se aplica a cauchos de isopreno que se han preparado con un iniciador de hidrocarbilo-litio o de Ziegler, y cuyos LVN (índices de viscosidad límites) están comprendidos entre 2 y 8 dl/g (Medidos en tolueno a 30°C).

Es especialmente en el caso de los dienos conjugados en el que la modificación según la invención proporciona grandes ventajas, en particular cuando una disolución de polímero se mezcla con la disolución del anhídrido. En primer lugar, la cantidad de energía requerida para mezclar es mucho menor que cuando el polímero se mezcla con el compuesto de carboxisulfonilazida

419452



en estado fundido. Además, la mezcla puede efectuarse a temperaturas inferiores. Es por esta razón y también porque se ejerce poca tensión de cizalla, si se ejerce alguna, sobre el polímero, por lo que hay poca o ninguna degradación del polímero.

Se ha encontrado que las composiciones vulcanizables que contienen azufre que están basadas en un polímero de un dieno conjugado que ha sido modificado según la invención, poseen propiedades mecánicas ("resistencia antes del curado") considerablemente mejoradas. La expresión "composición vulcanizable" se usa para indicar las composiciones que contienen todos los ingredientes que se requieren o se desean para la vulcanización, y que por lo tanto está preparada para ser vulcanizada. La expresión "composición que contiene azufre" se refiere a una composición que contiene al menos 0,5% en peso de azufre libre o de un acelerante de vulcanización que produce azufre, calculado con relación al peso de polímero. Preferiblemente, las composiciones buscadas contienen también un óxido y/o sal de un metal bivalente (tal como óxido de zinc, óxido de plomo, estearato de zinc, estearato de plomo, o combinaciones de los óxidos citados con ácido esteárico). Si se desea puede haber presentes, además, otros aditivos, en particular cargas reforzantes, tales como negro de humo o

419452



silice.

Las composiciones vulcanizables que contienen cargas reforzantes tienen las mejores propiedades mecánicas, si estas cargas y los demás aditivos citados se añaden después de la terminación del tratamiento por calor hasta 50°C o más (operación C) y se mezclan con el polímero diénico modificado formado en esta operación. Este mezclado se realiza preferiblemente a una temperatura inferior a 175°C. Sin embargo, en ciertos casos se preferirá que la carga reforzante esté presente ya durante la realización de la operación A, y por consiguiente también durante las operaciones B y C. Ha de advertirse que en estos casos el azufre no debe ser mezclado con el polímero diénico modificado hasta que la operación C se haya terminado, porque en caso contrario la vulcanización tendría lugar prematuramente. Este mezclado se efectúa preferiblemente a una temperatura inferior a 100°C. Por regla general, el acelerante se añade juntamente con el azufre. También se prefiere mezclar los óxidos y/o sales de metales divalentes con el polímero diénico modificado después de haber terminado la operación C. Así pues, si las operaciones A, B y C se han efectuado en presencia de una carga reforzante, y si la azida se emplea en una cantidad ligeramente mayor que la cantidad que se requiere



419452

cuando la carga reforzante se añade después de la operación C, las composiciones vulcanizables finales tienen aún una resistencia mecánica en estado crudo o no tratado muy buena.

5 Si se desea, en la operación A puede emplearse una pequeña cantidad (por ejemplo, 1 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del polímero diénico que ha de modificarse) de un aceite de tratamiento, juntamente con la carga reforzante. También es posible llevar a cabo la operación A en presencia de otros aditivos, tales como antioxidantes, antiozonantes, pigmentos y cargas no reforzantes, siempre que estas sustancias no reaccionen demasiado vigorosamente con la azida o con su producto de descomposición durante la operación A y/o las operaciones B ó C. Si se desea emplear aceites diluyentes, que usualmente se incorporan en proporciones relativamente grandes, generalmente no se añaden hasta la terminación de la operación C.

20 EJEMPLO I

A una disolución de ácido 3-azidosulfonilbenzoico y 1,1 equivalentes de piridina (calculados con relación a ácido) en éter dietílico seco, se añadieron 1,1 equivalentes de cloruro de estearoilo (calculado en ácido) a temperatura ambiente, con ausencia completa de

419452



humedad (atmósfera de nitrógeno). Al cabo de 1,5 horas de agitación a temperatura ambiente, la sal de clorhidrato de piridina resultante fue separada por filtración, con ausencia de humedad.

5 El filtrado se evaporó bajo presión reducida y en atmósfera de nitrógeno para eliminar el éter y la piridina. Quedó un sólido blanco que, según su espectro infrarrojo, constaba de un anhídrido mixto  
10 ácido esteárico. (Cualquier traza de ácido no convertido puede eliminarse tomando la sustancia en pentano o hexano, y separando por filtración el ácido insoluble). El espectro infrarrojo del anhídrido estaba completamente de acuerdo con la estructura propuesta (ninguna absorción de OH, una fuerte absorción de azida a  $2119\text{ cm}^{-1}$   
15 y fuertes absorciones de C=O a  $1820$  y  $1742\text{ cm}^{-1}$ ). El anhídrido fundía a  $60-62^{\circ}\text{C}$ . Análisis (calculado/encontrado): C  $60,85/61,20$ ; H  $7,90/8,0$ ; N  $8,5/8,0\%$  en peso. Para obtener más evidencia estructural, el anhídrido se trató  
20 con agua a temperatura ambiente, lo que dió como resultado la recuperación de ácido 3-azidosulfonilbenzoico, puesto de manifiesto por (a) el punto de fusión ( $122-125^{\circ}\text{C}$  con descomposición), (b) el punto de fusión mixto con ácido auténtico ( $122-125^{\circ}\text{C}$  con descomposición), y (c) el  
25 espectro infrarrojo del producto de hidrólisis, que era

419452



idéntico al del ácido 3-azidosulfonilbenzoico puro (absorción de OH a 2800-3300  $\text{cm}^{-1}$ , absorción de C=O a 1665  $\text{cm}^{-1}$ , y absorción de azido a 2125  $\text{cm}^{-1}$ ).

5 El anhídrido era soluble en pentano, hexano, benceno, amilenos (isopentenos), éter dietílico y cloroformo. Por otro lado, el ácido era insoluble en disolventes de hidrocarburos saturados y no saturados.

#### EJEMPLO II

10 De modo similar, la reacción de cloruro de acetilo con ácido 3-azidosulfonilbenzoico dió el anhídrido mixto de este ácido y ácido acético.

15 El sólido blanco no se disolvía en disolventes de hidrocarburos saturados y no saturados, y tenía un punto de fusión de 65-68°C. Su espectro infrarrojo no mostró absorción alguna de OH, mostraba absorciones de carbonilo a 1780 y 1715  $\text{cm}^{-1}$ , y una absorción de azido a 2100  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 20 EJEMPLO III

(a) El material de partida constaba de una disolución, al 7% en peso, medido en amilenos, de poliisopreno con un LVN de 7,0 dl/g. Los amilenos constaban principalmente de una mezcla de isopenteno/isopentano/n-pentano, y también contenían aproximadamente 2%

25

419452



en peso de isopreno. A esta disolución se añadieron a 40°C diversas cantidades (véase tabla) de una disolución en amilenos, al 50% en peso, del anhídrido obtenido según el Ejemplo I, después de lo cual la mezcla se agitó  
5 durante media hora a esta temperatura. El disolvente fue eliminado seguidamente en un tiempo de media hora por arrastre con vapor de agua a 100°C, después de lo cual el caucho húmedo fue secado bajo vacío a 40°C durante 20 horas. El caucho seco se calentó seguidamente  
10 durante 5 minutos a 150°C.

(b) a partir de los cauchos de poliisopreno modificados así obtenidos se prepararon composiciones vulcanizables en un molino Schwabenthan a 65°C y un tiempo de molturación de 18 minutos, según la receta siguiente:  
15

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

419452



- (a) Marca de fábrica de trimetildihidroquinoleína polimerizada
- (b) Marca de fábrica de N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilendiamina
- 5 (c) Marca de fábrica de un aceite de tratamiento aromático
- (d) Marca de fábrica de N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida

Las composiciones se calentaron seguidamente durante 5 minutos en un molde a 80°C, y después se determinaron la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura a temperatura ambiente. Los resultados se dan en la tabla siguiente.

15

Exp.	Partes en peso de anhídrido por 100 partes en peso de	<u>Composiciones vulcanizables LNV del caucho modificado</u>		
		Resistencia a la tracción, kN/m <sup>2</sup>	Alargamiento a la rotura, %	cho modificado, dl/g
	liisopreno			
a) Para comparación	0	157	360	6,8
1)	0,40	1070	1052	6,0
2)	0,50	3190	987	5,8

419452



EJEMPLO IV

A 300 litros de una disolución de poliisopreno (preparado con sec-butil-litio como iniciador, LVN 6,5 dl/g) al 18% en peso en amilenos, se añadieron  
5 155 g del anhídrido mixto de ácido 3-azidosulfonilbenzoico y ácido esteárico, en forma de una disolución en amilenos al 3% en peso (es decir, 0,4% en peso calculado con relación a poliisopreno). Al cabo de una hora de  
10 agitación, el disolvente se eliminó con ayuda de vapor de agua (100°C, 0,5 horas). Una parte de los grumos de caucho húmedo se colocó en una extrusora FOMMCO. La temperatura de la sección inicial era de 120°C, y la de la sección final de 150°C (como todas las extrusoras, la extrusora FOMMCO contiene uno o más husillos de amasado.  
15 El alojamiento en el que giran está provisto de varias ranuras, que facilitan la descarga de agua y de disolvente. El caucho seco es obligado a salir por la boquilla del aparato). El caucho seco resultante se usó después como material de partida para la preparación de una  
20 composición vulcanizable en un molino Troester (exp. 4) a 65°C (18 minutos) de acuerdo con la receta antes citada.

Otra fracción de los grumos húmedos se calentó primero durante 12 horas a 40°C bajo vacío, y seguidamente durante una hora a 85°C. El caucho se trans-  
25

419452



formó en una composición vulcanizable (exp. 5) en un molino Troester.

Para comparación, el experimento se repitió en ausencia del anhídrido mixto de ácido 3-azidosulfonilbenzoico y ácido esteárico.

Experimento	LVN del caucho modificado, dl/g	Composición vulcanizable	
		Resistencia a la tracción, kN/m <sup>2</sup>	Alargamiento a la rotura, %
10 4) con anhídrido	5,9	3090	1130
5) con anhídrido	6,1	1630	1200
b) sin anhídrido	5,7	245	840

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 9 de Octubre de 1972, bajo el N.º. 7213633, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

#### REIVINDICACIONES

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

14.11.73

- 19 -

419452

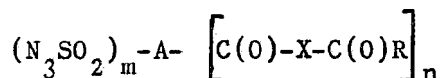


los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para preparar un polímero de hidrocarburo modificado, que comprende añadir a un polímero de hidrocarburo de 0,001 a 20% en peso, con relación al polímero, de un anhídrido mixto de una sulfonilazida orgánica con al menos un grupo carboxilo, hidrolizar después el anhídrido, y calentar la mezcla a una temperatura superior a 50°C.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el anhídrido se mezcla con el polímero a una temperatura de menos de 130°C, y particularmente de menos de 70°C.

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que se emplea un anhídrido de la fórmula



en la que A es un grupo orgánico, R es un grupo de hidrocarbilo, y X es un átomo de oxígeno o azufre, y  $m$  y  $n$  representan números enteros de 1 a 3.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que A es un grupo aromático.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que A es un grupo fenileno.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que el anhídrido usado es un anhídrido

419452



mixto de un ácido 3-azidosulfonilbenzoico.

7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 6ª, en el que R es un grupo hidrocarbilo saturado que está o no sustituido.

5 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que R es un grupo alcoholilo con al menos 5 átomos de carbono.

10 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 8ª. en el que R es un grupo alcoholilo con al menos 10 átomos de carbono.

10ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 9ª, en el que el anhídrido usado es un anhídrido mixto de ácido esteárico.

15 11ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el anhídrido mixto se usa en forma de una disolución.

20 12ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el anhídrido se usa en una cantidad de desde 0,01 a 5% en peso (basado en el peso de polímero).

13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 11ª, en el que el anhídrido se usa en una cantidad de desde 0,05 a 0,8% en peso (basado en el polímero).

25 14ª.- Un procedimiento según cualquiera

14.11.73

- 21 -

419452



de las reivindicaciones 11<sup>a</sup>-13<sup>a</sup>, en el que la concentración del anhídrido en la disolución es desde 1 a 90% en peso.

5 15<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 14<sup>a</sup>, en el que la concentración del anhídrido en la disolución es desde 20 a 60% en peso.

10 16<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la hidrólisis del anhídrido se efectúa por arrastre de la mezcla con vapor de agua, con extracción simultánea de cualquier disolvente presente.

15 17<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, después de la hidrólisis del anhídrido, la mezcla se calienta a una temperatura de entre 75°C y 250°C.

18<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 17<sup>a</sup>, en el que, después de la hidrólisis del anhídrido, la mezcla se calienta a una temperatura de entre 135°C y 160°C.

20 19<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero de hidrocarburo es un polímero de un dieno conjugado.

25 20<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 19<sup>a</sup>, en el que el polímero de hidrocarburo es un caucho de isopreno con un LVN de entre 2 y 8 dl/g.

14.11.73

- 22 -

419452<sup>8</sup> JUN.



21ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 19ª o 20ª, en el que el anhídrido se mezcla con una disolución del polímero de hidrocarburo.

5

22ª.- Un procedimiento para preparar un polímero de hidrocarburo modificado.

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

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

10

Madrid, -8 JUN. 1974

P.A.

20-5-74

- 23 -