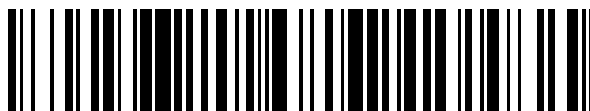


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 043**

51 Int. Cl.:

**C08F 12/26** (2006.01)

**C08F 212/14** (2006.01)

**C08F 230/08** (2006.01)

**C07F 7/10** (2006.01)

**C08F 236/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.04.2016 PCT/EP2016/057735**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2016 WO16162473**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2016 E 16718258 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 3280744**

54 Título: **Estireno funcionalizado con [bis (trihidrocarbilsilil) aminosililo] y un método para su preparación**

30 Prioridad:

**10.04.2015 EP 15461526**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**29.11.2018**

73 Titular/es:

**SYNTHOS S.A. (50.0%)  
ul. Chemików 1  
32-600 Oswiecim, PL y  
FUNDACJA UNIWERSYTETU IM. ADAMA  
MICKIEWICZA W POZNANIU (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KOWNACKI, IRENEUSZ;  
MACIEJEWSKI, HIERONIM y  
MARCINIEC, BOGDAN**

74 Agente/Representante:

**ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María**

ES 2 692 043 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Estireno funcionalizado con [bis(trihidrocarbilsilil)aminosililo] y un método para su preparación

## 5 Campo de la invención

La invención se refiere a estireno funcionalizado con [bis(trihidrocarbilsilil)aminosililo] y un método para su preparación. El derivado de estireno puede aplicarse particularmente en la producción de gomas de estireno-butadieno que tienen propiedades fisicoquímicas únicas. Estas gomas se usan en la preparación de las gomas compuestas, para la fabricación de neumáticos para autos.

## Antecedentes de la invención

Un parámetro importante que determina si la goma de estireno-butadieno puede usarse en la fabricación de neumáticos y otros productos elastoméricos comerciales es la compatibilidad de la goma con los rellenos usados comúnmente, tales como el negro de carbón y el sílice. Un aumento en las interacciones entre la goma de estireno-butadieno y el relleno inorgánico puede lograrse mediante la introducción de fragmentos poliméricos que contienen el grupo funcional apropiado que mejoran la afinidad del polímero por el relleno aplicado.

La patente US 4.935.471 B divulga que la introducción de grupos que contienen nitrógeno en la estructura del polímero produce una fuerte mejora de la afinidad de los polímeros funcionalizados por el negro de carbón. Un claro aumento en la compatibilidad del polibutadieno modificado con el relleno se observó incluso después de la introducción de un grupo funcional terminal que contiene un átomo de nitrógeno terciario (p. ej.,  $-\text{CN}$  o  $-\text{NMe}_2$ ) en las cadenas poliméricas. Además del aumento en la afinidad del polímero modificado por el relleno, se observó una clara mejora en la dispersión del relleno en el compuesto de goma. En los ejemplos de la patente US 4.935.471, se describen los métodos para la síntesis de polimerización aniónicos vivos en base a compuestos aromáticos N-heterocíclicos tales como derivados de pirrol, imidazol, pirazol, pirazina, pirimidina, piridazina y fenantrolina y su uso en la producción de polibutadienos N-funcionalizados. Un enfoque similar se divulga en la patente US 6.515.087 B, EP 0 590 491 A1 y WO2011/076377 A, donde se emplean aminas acíclicas y cíclicas para la preparación de iniciadores activos para la polimerización aniónica. En una etapa adicional, se usan las aminas para la preparación de polímeros de estireno-butadieno di-N-funcionalizados.

Los compuestos de vinilo que contienen silicio y/o átomos de nitrógeno se enseñan en forma adicional en la patente US 2004/0044202 A1, EP 2 749 575 A1, US 2012/0041134 A1, EP 2 277 940 A1 y US 2004/0063884 A1.

La síntesis de polímeros de estireno-butadieno di-N-funcionalizados también se divulga en las patentes US 4.196.154 B, US 4.861.742 B y US 3.109.871 B. Sin embargo, para obtener los polímeros anteriores, se aplican ariol metil cetonas amino funcionales como reactivos. Las últimas cumplen también la función de un agente de funcionalización y del agente de terminación de la polimerización. Los métodos de modificación con N anteriores solamente permiten la preparación de polidienos que contienen no más de dos grupos funcionales amino por cadena polimérica.

Otro enfoque para preparar los polímeros N-funcionalizados con diferentes contenidos de grupos funcionales N consiste en la introducción de monómeros de estireno adecuados en la cadena polimérica. La introducción controlada de los monómeros de estireno al sistema de reacción producirá un amplio rango de gomas de estireno-butadieno con diferentes contenidos de grupo funcional N, por lo tanto con diferentes propiedades de dispersión para rellenos inorgánicos. La patente US2007/0123631 A1 divulga la preparación de monómeros de estireno N-funcionalizados a través de la reacción de un rango diverso de amidas acíclicas y cíclicas de litio ( $\text{LiNR}^1\text{R}^2$ , p. ej.,  $\text{LiNEt}_2$ ,  $\text{LiNMePh}$ ,  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $\text{LiNC}_4\text{H}_8$ , y  $\text{LiNC}_5\text{H}_{10}$ ) con 1,3- o 1,4-divinilbenceno, 1,3-di(isopropil)benzeno o una mezcla de clorometilestirenos isoméricos que en una etapa adicional se usan en la preparación de las gomas de estireno-butadieno con diferentes contenidos de grupos funcionales amino.

La patente EP 2 772 515 A1 enseña un polímero de dieno conjugado obtenido mediante la polimerización de un componente monomérico que incluye un componente dieno conjugado y un compuesto vinílico que contiene silicio. El compuesto vinílico que contiene silicio puede ser un estireno sustituido con sililo. Sin embargo, los compuestos de acuerdo con la patente EP 2 772 515 A1 son hidrolíticamente inestables en las condiciones de procesamiento habituales, comparar los derivados de anilina N,N-bis( $\text{SiMe}_3$ )<sub>2</sub> divulgados en Organic Letters 2001, 3, 2729.

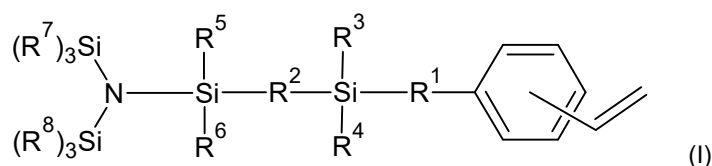
El arte previo solamente se involucra con la preparación de polidienos N-funcionalizados con un contenido diferente de funcionalidad N, la cual puede interactuar con los rellenos usados normalmente, es decir, sílice y negro de carbón

a través de interacciones covalentes. Sin embargo, las formulaciones estándar con mucha frecuencia comprenden ambos tipos de relleno, sílice y negro de carbón, en diferentes proporciones.

Por lo tanto, es uno de los objetivos de la presente invención superar las desventajas asociadas con el arte previo y proporcionar derivados de estireno funcionalizados cuya aplicación en la síntesis de polidienos conduce a composiciones poliméricas modificadas de SBR en la cadena que tienen mejor afinidad por ambos de los dos rellenos típicos comúnmente aplicados en la producción de neumáticos, es decir, sílice y carbono. Los derivados de estireno funcionalizados también deben ser hidrolíticamente más estables que aquellos de la patente EP 2 772 515 A1.

### 10 Síntesis de la invención

Se ha encontrado de manera sorprendente ahora que este objetivo se resuelve por medio de los derivados de estireno funcionalizados con [bis(trihidrocarbilsilil)aminosililo] de la fórmula I



donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan y representan un miembro seleccionado del grupo que consiste en:

- 20
- a) una unión simple;
  - b) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12;
  - c) -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
  - 25 d) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
  - e) -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
  - 30 f) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
  - g) -(CH<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
  - 35 h) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;
  - i) -(OSiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y
  - 40 j) -CH<sub>2</sub>-(OSiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

45 donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y

50 R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> pueden ser iguales o diferentes y cada R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono.

Los compuestos de fórmula (I) son derivados de estireno monomérico. El empleo de estos derivados de estireno (que contienen la fracción {(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub>Si}{(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub>Si}NSiR<sup>6</sup>R<sup>5</sup>-(R<sup>2</sup>)-SiR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>-(R<sup>1</sup>)- en su estructura) en la síntesis de los polímeros SBR no solo aumenta la afinidad de los polímeros modificados por los rellenos usados por medio de interacciones covalentes, sino que también proporciona interacciones covalentes entre el polímero modificado y el

relleno, en particular sílice, debido a la reactividad de la fracción  $\{(R^8)_3Si\}\{(R^7)_3Si\}NSiR^6R^5$ .

De manera sorprendente, se encontró que la preparación de compuestos de goma que se basan en gomas de estireno-butadieno con una pequeña cantidad de comonómero de estireno conduce a copolímeros que dan composiciones de goma que tienen a razón del 32% mejor agarre en húmedo y a razón del 24% mejor resistencia al rodado cuando se compara con los preparados en base a derivados de estireno no funcionalizados.

Además, se encontró que los derivados de estireno sustituidos por bis(trimetilsilil)amina o bis(trimetilsilil)aminoalquilo divulgados en la patente EP 2 772 515 A1 tienen una seria desventaja, en tanto que son hidrolíticamente inestables, debido a la alta reactividad del grupo  $(Me_3Si)_2N-R$  con agua, en particular en condiciones ácidas o alcalinas (comparar Organic Letters 2001, 3, 2729). De este modo, la hidrólisis de los compuestos moleculares o macromoleculares que contienen, p. ej., la fracción  $(Me_3Si)_2N-R$  conduce a la formación de  $SiOSiMe_3$ , con restauración simultánea de los grupos  $H_2N-R$  libre los cuales en la composición de goma final pueden interactuar con el negro de carbón solamente mediante uniones no covalentes y con el sílice mediante unión de hidrógeno.

En contraste con aquellos derivados de estireno que contienen una fracción bis(trimetilsilil)amina  $((R_3Si)_2N-R)$ , véase, p. ej., la patente EP 2 772 515 A1, los compuestos de acuerdo con la presente invención tienen un átomo de nitrógeno que está rodeado por tres grupos sililo, tales como  $e\{(R^8)_3Si\}\{(R^7)_3Si\}NSiR^6R^5-(R^2)$ . Los derivados de estireno de la presente invención son sorprendentemente hidrolíticamente más estables (comparar Organometallic Chemistry 2002, 655, 115, que enseña derivados de  $(RMe_2Si)_2NSiMe_3$  que se aíslan mediante extracción de la fase orgánica con una solución acuosa de  $NH_4Cl$ ).

Además, y en contraste con los polímeros funcionalizados con  $[(R_3Si)_2N-R]$  simples, cualquier hidrólisis parcial de los grupos del tipo  $\{(R^8)_3Si\}\{(R^7)_3Si\}NSiR^6R^5-R^2$  en el copolímero funcionalizado de acuerdo con la presente invención conducirá de manera ventajosa a temperatura elevada a la formación de grupos silanol reactivos  $(HOSiR^6R^5-(R^2))$ . Estos grupos son capaces de la formación de una unión covalente estable con el relleno de sílice a través de una secuencia de unión  $[(SiO_2)_3Si]O-SiMe_2-R$ , mediante la reacción de condensación cruzada entre los grupos hidroxilo sobre la superficie del sílice,  $[(SiO_2)_3Si]OH$ , y polímero funcionalizado con  $HOSiMe_2-R$  como se divulgó en J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 16266 para conocer los derivados de trisililamina molecular del tipo  $(RMe_2Si)_2NSiMe_2R$ , usados en la modificación de la superficie de MCM-41. Más aún, las fracciones  $(Me_3Si)_2N-SiMe_2$  remanentes son capaces de interactuar con el relleno de negro de carbón (p. ej., carbón) por medio de una interacción no covalente.

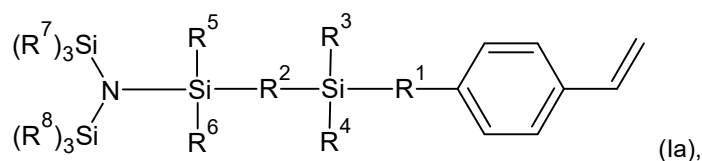
De acuerdo con un tercer aspecto, la invención se refiere al uso del derivado de estireno de fórmula estructural (I) como se define más arriba, en la producción de un copolímero elastomérico.

### Detalles de la invención

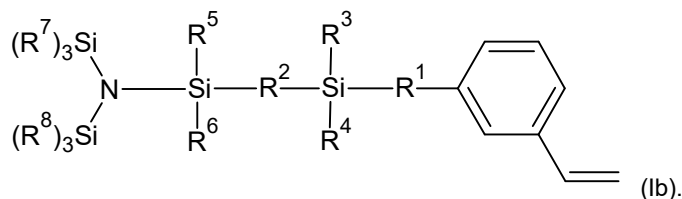
En un primer aspecto, la invención se refiere al derivado de estireno de la Fórmula I. En un segundo aspecto, la invención se refiere a un método para la preparación del derivado de estireno de fórmula (I). En un tercer aspecto, la invención se refiere también al uso del derivado de estireno de fórmula (I) en la preparación de uno de sus copolímeros.

#### El derivado de estireno de la fórmula (I)

En una forma de realización preferida del primer aspecto, el derivado de estireno es un isómero para o meta, es decir, tiene la fórmula (Ia) o (Ib)



50



Se prefiere, además, que el derivado estireno tenga un R<sup>1</sup> seleccionado del grupo que consiste en:

- 5 a) una unión simple; y  
 b) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12.

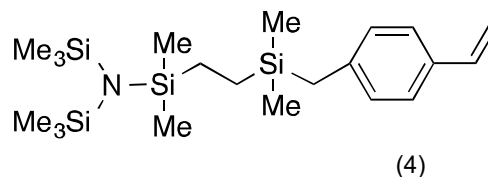
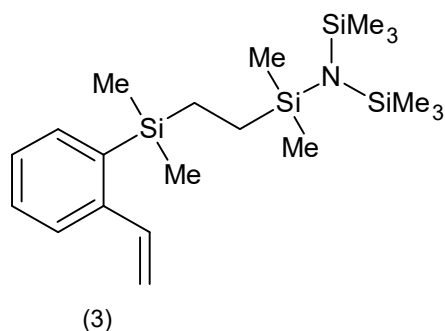
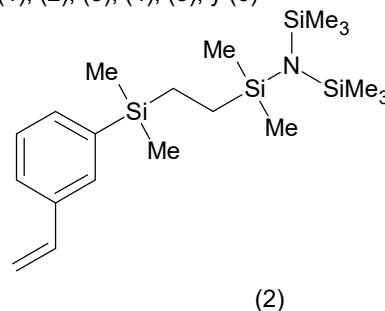
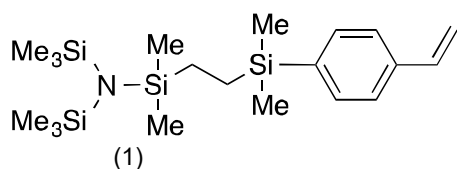
Más preferentemente, R<sup>1</sup> es b) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 5, preferentemente n representa un número entero de 1 a 3, en particular n es 1.

10

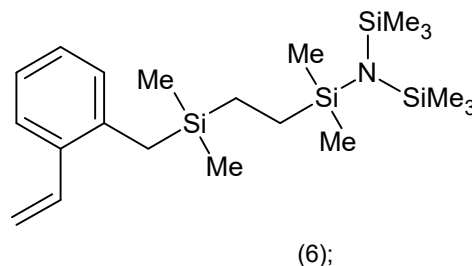
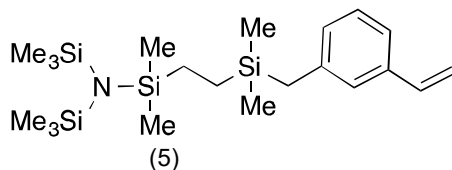
Además, se prefiere que R<sup>2</sup> sea b) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, preferentemente n representa un número entero de 1 a 5, más preferentemente n representa un número entero de 1 a 3, en particular n es 2.

- 15 También se prefieren los compuestos de la fórmula general (I) que tienen R<sup>2</sup> = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, es decir, n (de R<sup>2</sup>) = 2; donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, y R<sup>8</sup> son iguales o diferentes y representan grupos -Me o Ph; y R<sup>1</sup> representa una unión simple, o un grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- donde n (de R<sup>1</sup>) supone valores de 1 o 2, preferentemente 1.

Generalmente se prefiere que R<sup>2</sup> en el derivado de estireno de la fórmula (I) sea (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Los derivados de estireno 20 preferidos de este primer tipo se seleccionan de cualquiera de las fórmulas (1), (2), (3), (4), (5), y (6)



25



más preferentemente, el derivado de estireno de la fórmula (I) se selecciona de cualquiera de las fórmulas (1), (2), (4) y (5); mucho más preferentemente el derivado de estireno de la fórmula (I) se selecciona de cualquiera de las fórmulas (4) y (5).

5

También, se prefiere de acuerdo con la invención que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> sean iguales o diferentes y representen CH<sub>3</sub> o C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, y se prefiere más que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> sean iguales y representen todos CH<sub>3</sub>. Se prefiere más que R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> representen todos CH<sub>3</sub>, más preferentemente el derivado de estireno es de la Fórmula (1), (4) o (5) anteriores.

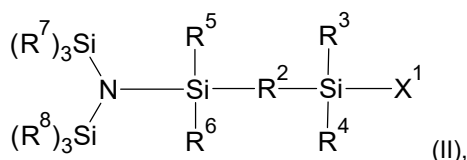
10 De este modo, la presente invención proporciona en particular los siguientes estirenos funcionalizados con [bis(trimetilsilil)amino]:

1-[[N,N-bis(trimetilsililoamino)](dimetilsilil)-2-[(4-vinilfenil)dimetilsilil]etano con la fórmula (1),

15 1-[[N,N-bis(trimetilsililamino)](dimetilsilil)-2-[(4-vinilfenilmetil)dimetilsilil]etano con la fórmula (4), y

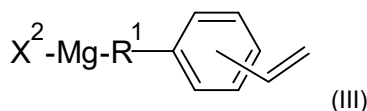
1-[[N,N-bis(trimetilsililamino)](dimetilsilil)-2-[(3-vinilfenilmetil)dimetilsilil]etano con la fórmula (5).

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un método para la preparación de un derivado de estireno de la  
20 Fórmula (I) anterior, donde un silano de la Fórmula (II)



25 donde X<sup>1</sup> se selecciona de átomos de cloro, bromo y yodo, y R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son como se los definió más arriba,

se hace reaccionar con un compuesto de magnesio de la Fórmula (III),

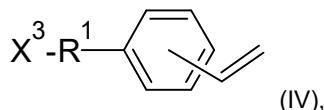


30

donde X<sup>2</sup> se selecciona de átomos de cloro, bromo y yodo, y R<sup>1</sup> es como se lo definió más arriba.

Preferentemente, la reacción se realiza en un disolvente orgánico en una atmósfera de gas inerte, más preferentemente la reacción se realiza en un disolvente de éter alifático o cíclico (y en particular, el disolvente es tetrahidrofurano, THF).  
35

El compuesto de organomagnesio con la fórmula (III) puede formarse in situ ya sea en el medio de la reacción entre un estireno halógeno funcional con la fórmula general (IV),



40

donde X<sup>3</sup> se selecciona de átomos de cloro, bromo y yodo) y magnesio en presencia de un silano con la fórmula (II), o puede introducirse al medio de reacción (como silano que tiene la fórmula (II) como reactivo listo para usar preparado en un reactor separado).

45

Debido a la inestabilidad del compuesto de magnesio de la fórmula (III), es ventajoso conducir la reacción de manera secuencial, es decir, cargar el reactor con magnesio, el disolvente (en cualquier cantidad de p. ej. alrededor del 10% del volumen requerido) y un agente de activación (mucho más ventajosamente yodo en la cantidad de, p. ej., alrededor de 0,005 moles por mol de magnesio). Durante la activación de la superficie de magnesio con yodo, los

5 contenidos del reactor deben agitarse y calentarse al punto de ebullición del disolvente, hasta que el color marrón (del yodo elemental) desaparece. Luego, el silano con la fórmula (II) y posteriormente la parte restante del disolvente se introducen a dicho sistema preparado a temperatura ambiente. A esto le sigue la introducción de estireno funcional con halógeno ( $X^3$ ) con la fórmula general (IV), que se lleva a cabo en dos etapas, es decir no más de 10% en moles de la cantidad de estireno halógeno funcional (que resulta de la proporción estequiométrica) se introduce en forma inicial. Luego de la iniciación de la reacción (que se manifiesta mediante el aumento de la temperatura), la parte remanente del estireno halógeno funcional de la fórmula (IV) se introduce paso a paso con una tasa tal que se mantenga la ebullición suave del disolvente. La reacción procede en cualquier proporción de reactivos, sin embargo, en el caso de usar una proporción de reactivos diferente de la estequiometría de la reacción, se forman muchos 10 productos secundarios. Es ventajoso conducir la reacción de la invención a 5 hasta 10 % en moles de exceso de magnesio y a 3 hasta 6 % en moles de exceso de estireno halógeno funcional con la fórmula general (III), en cada relación con el silano de la fórmula (II). La mencionada reacción se conduce preferentemente a una temperatura en el rango de desde 25°C hasta 100°C, en forma óptima a alrededor de 66°C. El tiempo de reacción es habitualmente de alrededor de 5 h.

15 La síntesis de acuerdo con el segundo aspecto de la invención se lleva a cabo preferentemente en un reactor protegido de la humedad, mucho más ventajoso en una atmósfera de argón o nitrógeno. Los materiales se introducen en el reactor de manera secuencial, es decir, durante la fase de activación de la superficie de magnesio el magnesio se introduce primero, seguido del disolvente y luego por yodo, mientras que durante la fase de reacción 20 la secuencia de la introducción (preferentemente a temperatura ambiente) es: silano (II) y luego estireno halógeno funcional (IV). Todos los reactivos líquidos, además del disolvente, deben preferentemente estar secos y desoxigenados, para evitar la posibilidad de descomposición del silano (II) y del compuesto organomagnesio (III) en presencia de cualquier cantidad en trazas de agua y de oxígeno. Luego, la mezcla de reacción se calienta y se agita hasta que la reacción está completa.

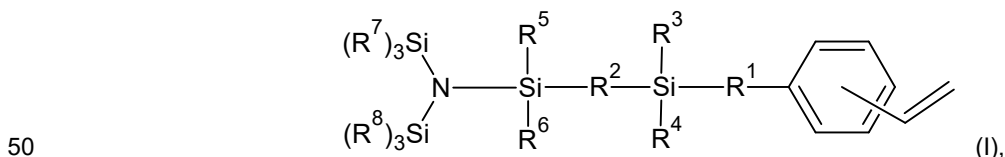
25 La secuencia opuesta de introducir los reactivos al reactor que contiene magnesio activado, es decir, primero la introducción de estireno halógeno funcional (con la fórmula general (IV)) y luego silano (II), también es posible, pero puede conducir a una reducción en el rendimiento deseable del producto como resultado de la polimerización parcial de los compuestos con las fórmulas generales (III) y (IV).

30 El producto sin procesar de la reacción de acuerdo con el segundo aspecto de la invención se somete a aislamiento mediante métodos conocidos. Generalmente, el aislamiento consiste en la evaporación del disolvente de la mezcla de post-reacción, seguido de la separación del producto del haluro de magnesio  $MgX^1X^2$  (que se forma como producto secundario de la reacción) y de someter a la suspensión obtenida a filtración o a centrifugado. La 35 separación se realiza específicamente por la extracción con un hidrocarburo alifático, de manera ventajosa con hexano o ciclohexano. El producto se recupera del filtrado mediante la evaporación del disolvente y de las impurezas volátiles bajo presión reducida.

Los compuestos obtenidos de acuerdo con la invención se aplican como sustratos comonoméricos para obtener 40 gomas de estireno-butadieno con propiedades fisicoquímicas únicas. De esta manera, en un tercer aspecto, la invención se refiere también al uso del derivado de estireno de fórmula (I) en la preparación de uno de sus copolímeros.

Preferentemente, el copolímero comprende unidades de repetición que derivan de

- 45 A) 20% en peso a 99,95% en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómero(s) de dieno;  
 B) 0% en peso a 60% en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómeros aromáticos de vinilo; y  
 C) 0,05% en peso a 50% en peso, en peso del copolímero, de uno o más derivados de estireno de fórmula (I)



donde  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser iguales o diferentes.

Los detalles adicionales del uso del derivado de estireno de la invención se divulgan en la solicitud internacional 55 titulada "Copolímeros elastoméricos a base de estireno funcionalizado con [bis(trihidrocarbilsilil)aminosililo] y su uso

en la preparación de gomas", PCT/EP2016/057834 (referencia del abogado P 99714), presentada en la misma fecha que esta, la divulgación de dicha solicitud se incorpora a la presente en su totalidad. La solicitud internacional PCT/EP2016/057834 (referencia del abogado P 99714) reivindica prioridad de la EP15461525.6 (referencia del abogado P95042). La patente EP15461525.6 se presentó en la misma fecha que la presente solicitud de prioridad, 5 EP15461526.4.

El asunto de la invención se presenta en mayor detalle en los ejemplos, los cuales ilustran, pero no limitan, la invención.

10 Los productos se analizaron con el uso de:

- Espectros de RNM  $^1\text{H}$ , y  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , registrados con el uso de espectrómetros de RNM de los tipos Bruker Ultra Shield 600 MHz y Bruker 500 MHz, y
- Espectrómetros de masa de GC-MS de los tipos Bruker MS320 y GC-MS Varian Saturn 2000.

15

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1

20 Un reactor de 1 L de capacidad, equipado con un agitador magnético, un embudo de goteo y un condensador de reflujo equipado con un anexo de introducción de gas y una válvula de aceite (lavadora Zaitsev), se cargó en atmósfera de argón con metal de magnesio (13,37 g, 0,55 moles), seguido de la incorporación de tetrahidrofurano anhidro y desoxigenado (THF, 200 ml) y yodo ( $\text{I}_2$ , 0,69 g, 2,75 mmoles). A esto le siguió el calentamiento hasta 50°C con agitación de los contenidos del reactor. La activación del magnesio se condujo hasta la desaparición del color 25 marrón, seguido de enfriamiento de los contenidos del reactor hasta la temperatura ambiente. Luego el 1- $\{N,N\text{-bis}(\text{trimetilsililamino})\}(\text{dimetilsilil})\text{-2-}\{\text{clorodimetilsilil}\}\text{etano}$  (170,10 g, 0,50 moles) y la parte remanente (300 ml) del disolvente se agregaron a dicho magnesio activado preparado. El embudo de decantación se llenó con 1-bromo-4-vinilbenceno (99 g, 0,53 mol). En la etapa inicial de la reacción, 9,90 ml de 1-bromo-4-vinilbenceno se agregaron gota a gota en la mezcla sin agitar los contenidos del reactor. Cuando se observan síntomas claros de la reacción 30 que avanza, la dosificación de la cantidad remanente de derivado de vinilbenceno halogenado comenzó con una tasa tal que el contenido del reactor hirvió delicadamente durante alrededor de 2 horas. Luego de que se completó la dosificación de 1-bromo-4-vinilbenceno, la temperatura del reactor se mantuvo en el rango de 60°C durante una hora, seguido del enfriamiento a temperatura ambiente. Para neutralizar un pequeño exceso de bromuro de (4-vinilfenil)magnesio, se agregaron 10 ml de 2-propanol. Luego se evaporó el disolvente de la mezcla de post-reacción 35 bajo presión reducida y se agregó 1,00 L de n-hexano al residuo. La suspensión obtenida se eliminó por filtración y el precipitado se lavó con tres porciones de n-hexano de 200 ml cada una. Luego el disolvente se evaporó del filtrado obtenido bajo presión reducida, seguido de secado en un vacío a 50°C hasta que se logró una presión contante. Se obtuvieron 191,70 g de 1- $\{N,N\text{-bis}(\text{trimetilsililamino})\}(\text{dimetilsilil})\text{-2-}\{(4\text{-vinilfenil})\text{dimetilsilil}\}\text{etano}$  con el rendimiento del 94%. El producto se sometió a análisis espectroscópico.

40

**GC-MS:** 408,4 (0,5); 407,4 (1,0); 381,4 (1,0); 380,4 (3,0); 379,3 (6,0); 220,3 (15,0); 219,3 (27,0); 218,3 (100); 217,6 (27,0); 216,2 (24,0); 204,2 (2,0); 203,2 (3,0); 202,1 (5,0); 188,1 (5,0); 161,1 (33,0); 145,1 (4,0); 131,1 (10,0); 130,0 (30,0); 100,0 (13,0); 73,1 (18,0); 59,1 (7,5).

45 **RNM:**

$^1\text{H}$  RNM (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K)  $\delta(\text{ppm}) = 7,49$  (d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 7,41 (d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 6,73 (dd, 1H,  $-\text{CH}=\text{}$ ); 5,79 (d, 1H,  $=\text{CH}_2$ ); 5,27 (d, 1H,  $=\text{CH}_2$ ); 0,66 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 0,53 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 0,28 (s, 6H,  $-\text{SiMe}_2-$ ); 0,18 (s, 24H,  $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2, -\text{SiMe}_2-$ )

50  $^{13}\text{C}$  NMR (75,46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K)  $\delta(\text{ppm}) = 139,23$ ; 137,90; 136,92; 133,87; 125,48; 113,97; 12,58; 8,01; 5,55; 3,08; -3,55.

$^{29}\text{Si}$  NMR (99,38 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K)  $\delta(\text{ppm}) = 4,88$ ; 2,29; -1,50

55 **Ejemplo 2**

Un reactor de 20 L de capacidad, equipado con un agitador magnético, un embudo de goteo y un anexo de introducción de gas con una válvula de aceite (lavadora Zaitsev), se cargó en atmósfera de nitrógeno con metal de magnesio (153,73 g, 6,32 moles), seguido de la incorporación de tetrahidrofurano anhidro y desoxigenado (THF, 60 1,00 ml) e  $\text{I}_2$  (7,97 g, 31,62 mmoles). A esto le siguió el calentamiento hasta 50°C con agitación de los contenidos del



- reactor. La activación del magnesio se condujo hasta la desaparición del color marrón, seguido de enfriamiento de los contenidos del reactor hasta la temperatura ambiente. Luego el 1- $\{N,N\}$ -bis(trimetilsililamino) $\{dimetilsilil\}$ -2- $\{clorodimetilsilil\}$ etano (1956,20 g, 5,75 moles) y la parte remanente (9,00 L) del disolvente se agregaron a dicho magnesio activado preparado. El embudo de decantación se llenó con 1-bromo-4-vinilbenceno (1,105 g, 6,04 mol).
- 5 En la etapa inicial de la reacción, 100 ml de 1-bromo-4-vinilbenceno se agregaron gota a gota en el sistema de reacción sin agitar el contenido del reactor. Cuando se observan síntomas claros de la reacción que avanza, la dosificación de la cantidad remanente de derivado de estireno halogenado comenzó con una tasa tal que el contenido del reactor hirvió delicadamente durante alrededor de 5 horas. Luego de que se completó la dosificación de 1-bromo-4-vinilbenceno, la temperatura del reactor se mantuvo a alrededor del 60°C durante una hora, seguido
- 10 del enfriamiento a temperatura ambiente. Para neutralizar un pequeño exceso de bromuro de (4-vinilfenil)magnesio, se agregaron 30 ml de 2-propanol. Luego se evaporó el disolvente de la mezcla de post-reacción bajo presión reducida y se agregó 5,00 L de n-hexano al residuo. La suspensión obtenida se eliminó por filtración y el precipitado se lavó con tres porciones de 500 ml de n-hexano. Luego el disolvente se evaporó del filtrado obtenido bajo presión reducida, seguido de secado en un vacío a 50°C hasta que se logró una presión constante. Se obtuvieron 2157,80 g
- 15 de 1- $\{N,N\}$ -bis(trimetilsililamino) $\{dimetilsilil\}$ -2- $\{(4\text{-vinilfenil})dimetilsilil\}$ etano con un rendimiento del 92%.

### Ejemplo 3

- Actuando de la misma manera que en el Ejemplo 1, el 1- $\{N,N\}$ -bis(trimetilsililamino) $\{dimetilsilil\}$ -2- $\{clorodimetilsilil\}$ etano (78,82 g, 0,23 mol) se hizo reaccionar con 1-(clorometil)-4-vinilbenceno (37,13 g, 0,24 mol) en presencia de 6,19 g (0,26 mol) de Mg activado con I<sub>2</sub> (0,38 g, 1,16 mmol). Se obtuvieron 91,03 g de 1- $\{N,N\}$ -bis(trimetilsililamino) $\{dimetilsilil\}$ -2- $\{(4\text{-vinilfenil})dimetilsilil\}$ etano con el rendimiento del 93%. El producto se sometió a análisis espectroscópico.

#### 25 GC-MS:

393,2 (0,9); 260,2 (3,4); 237,4 (2,0); 236,4 (10,3); 234,5 (41,4); 223,5 (2,6); 222,5 (12,7); 221,6 (19,1); 220,7 (100,0); 208,0 (2,8); 188,8 (1,4); 186,8 (1,5); 177,8 (1,7); 176,9 (2,3); 175,9 (14,8); 1517 (7,5); 117,7 (3,9); 100,5 (2,6); 73,3 (2,8).

#### 30 RNM:

<sup>1</sup>H RNM (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K) δ(ppm) = 7,28 (d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 6,97 (d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 6,67 (dd, 1H, -CH=); 5,68 (d, 1H, =CH<sub>2</sub>); 5,68 (d, 1H, =CH<sub>2</sub>); 5,16 (d, 1H, =CH<sub>2</sub>); 2,11 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 0,51, 0,43 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 0,21, 0,19, 0,18, -0,02 (s, 30H, -CH<sub>3</sub>).

- 35 <sup>13</sup>C NMR (75,46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K) δ(ppm) = 140,43; 136,82; 133,34; 128,13; 126,08; 111,90; 25,12; 12,49; 7,15; 5,58; 3,06; -4,09.

<sup>29</sup>Si NMR (99,38 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K) δ(ppm) = 4,85; 3,98; 2,31.

### 40 Ejemplo 4

- Actuando de la misma manera que en el Ejemplo 1, el 1- $\{N,N\}$ -bis(trimetilsililamino) $\{dimetilsilil\}$ -2- $\{clorodimetilsilil\}$ etano (78,82 g, 0,232 mol) se hizo reaccionar con una mezcla de 1-(clorometil)-4-vinilbenceno y 1-(clorometil)-3-vinilbenceno (37,13 g, 0,24 mol) en presencia de 6,19 g (0,255 mol) de Mg activado con 0,38 g (1,16
- 45 mmol) de I<sub>2</sub>. Se obtuvieron 88,10 g de una mezcla de 1- $\{N,N\}$ -bis(trimetilsililamino) $\{dimetilsilil\}$ -2- $\{(4\text{-vinilfenilmetil})dimetilsilil\}$ etano y 1- $\{N,N\}$ -bis(trimetilsililamino) $\{dimetilsilil\}$ -2- $\{(3\text{-vinilfenilmetil})dimetilsilil\}$ etano con un rendimiento del 90%.

#### GC-MS:

- 50 El *para* isómero: 393,2 (0,9); 260,2 (3,4); 237,4 (2,0); 236,4 (10,3); 234,5 (41,4); 223,5 (2,6); 222,5 (12,7); 221,6 (19,1); 220,7 (100,0); 208,0 (2,8); 188,8 (1,4); 186,8 (1,5); 177,8 (1,7); 176,9 (2,3); 175,9 (14,8); 151,7 (7,5); 117,7 (3,9); 100,5 (2,6); 73,3 (2,8).

- El *meta* isómero: 237,3 (1,8); 236,3 (7,8); 235 (7,9); 234,4 (36,5); 223,5 (2,8); 222,5 (14,8); 221,5 (21,2); 220,6
- 55 (100,0); 219,0 (7,7); 207,9 (1,8); 186,7 (1,4); 188,7 (1,4); 177,7 (1,6); 176,8 (3,0); 175,8 (17,5); 151,6 (8,5); 149,7 (3,3); 100,4 (2,8); 73,2 (3,3).

#### RNM:

- <sup>1</sup>H RNM (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K) δ(ppm) = 7,28 (d); 7,17 (m); 7,06 (s); 6,98 (d); 6,92 (d) (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-); 6,69 (dd), 5,70
- 60 (dd); 5,19 (dd) (3H, -CH=CH<sub>2</sub>); 2,11 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-); 0,74 (m); 0,62 (m); 0,53 (m); 0,43 (m) (4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 0,22 (s);

# ES 2 692 043 T3

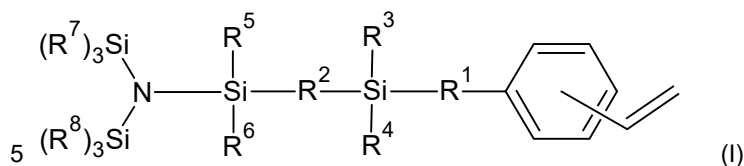
0,21 (s), 0,20 (s) 0,18 (s); 0,17 (s); -0,01 (s); -0,02 (s) (30H, -CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75,46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)  $\delta$ (ppm) = 140,7; 140,43; 137,36; 137,21; 136,82; 133,35; 128,26; 128,13; 127,64; 126,08; 125,96; 121,83; 113,22; 111,90; 25,12; 12,49; 7,15; 7,12; 5,59; 3,10; -4,07; -4,06.

5

REIVINDICACIONES

1. Un derivado de estireno de la fórmula (I)



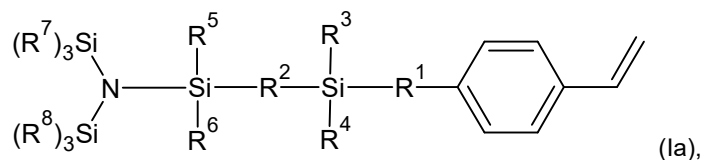
donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan y representan un miembro seleccionado del grupo que consiste en:

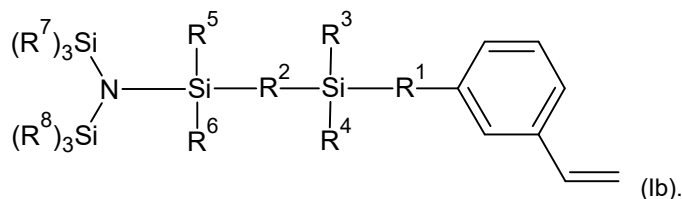
- 10 a) una unión simple;  
 b) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12;  
 c) -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;  
 d) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente  
 15 oxígeno o azufre;  
 e) -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;  
 f) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar  
 20 independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;  
 g) -(CH<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;  
 25 h) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;  
 i) -(OSiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de  
 30 carbono; y  
 j) -CH<sub>2</sub>-(OSiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

35 donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y

R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> pueden ser iguales o diferentes y cada R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono.

40 2. El derivado de estireno de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque tiene la Fórmula (Ia) o (Ib)





3. El derivado de estireno de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en:

5

- a) una unión simple; y
- b)  $-(CH_2)_n-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, preferentemente donde n es 1 o 2, en particular donde n es 1.

10 4. El derivado de estireno de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque R<sup>1</sup> es  $-(CH_2)_n-$ , donde n representa un número entero de 1 a 5, preferentemente donde n representa un número entero de 1 a 3, en particular donde n es 1.

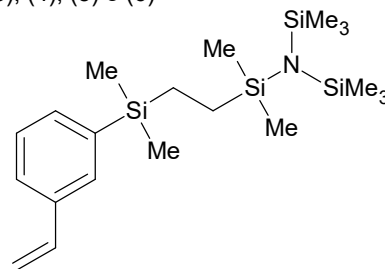
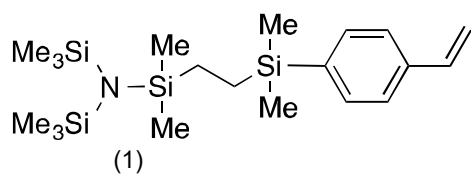
5. El derivado de estireno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, 15 caracterizado porque R<sup>2</sup> es  $-(CH_2)_n-$ , donde n representa un número entero de 1 a 12, preferentemente donde n representa un número entero de 1 a 5, más preferentemente donde n representa un número entero de 1 a 3, en particular donde n es 2.

6. El derivado de estireno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, 20 caracterizado porque R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan CH<sub>3</sub> o C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

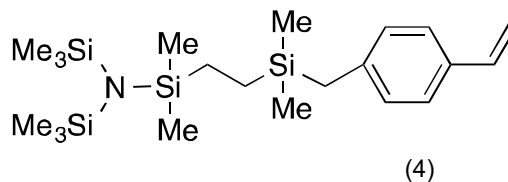
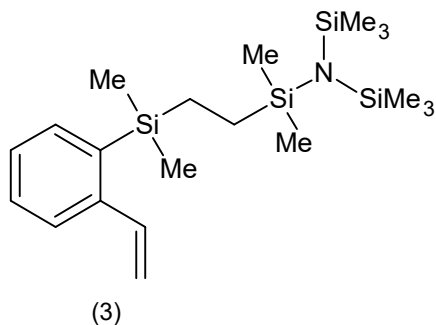
preferentemente donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan todos CH<sub>3</sub>.

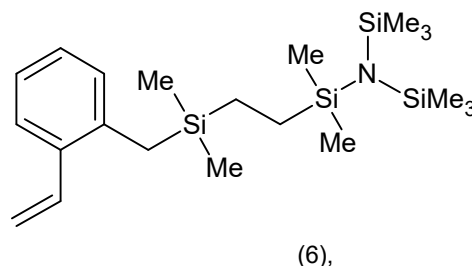
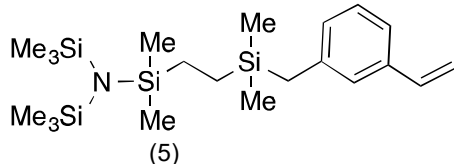
7. El derivado de estireno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, 25 caracterizado porque R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> representan todos CH<sub>3</sub>,

preferentemente donde el derivado de estireno es de las fórmulas (1), (2), (3), (4), (5) o (6)



30



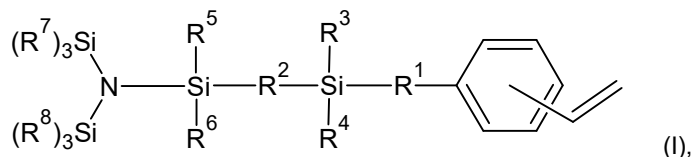


preferentemente donde el derivado de estireno es de las fórmulas (1), (2), (4) o (5);

5

mucho más preferentemente donde el derivado de estireno es de las fórmulas (1), (4) o (5).

8. Un método para la preparación de un derivado de estireno de la Fórmula I



10

donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan y representan un miembro seleccionado del grupo que consiste en:

15 a) una unión simple;

b) -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12;

c) -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;

20 d) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;

e) -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

25 f) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

g) -(CH<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

30 h) -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>SiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

i) -(OSiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

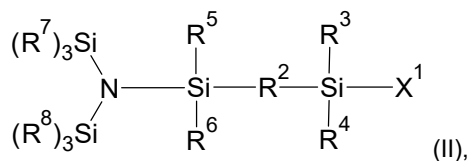
35 j) -CH<sub>2</sub>-(OSiR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-, donde n representa un número entero de 1 a 12, y R puede representar independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

40 donde R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono; y

R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> pueden ser iguales o diferentes y cada R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

45

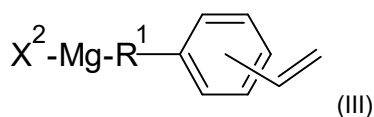
donde un silano de la Fórmula (II):



donde X<sup>1</sup> se selecciona de átomos de cloro, bromo y yodo, y R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son como se los definió más arriba

5

se hace reaccionar con un compuesto de magnesio de la Fórmula (III),



10 donde X<sup>2</sup> se selecciona de átomos de cloro, bromo y yodo, y R<sup>1</sup> es como se lo definió más arriba.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque la reacción se realiza en un disolvente orgánico en una atmósfera inerte,

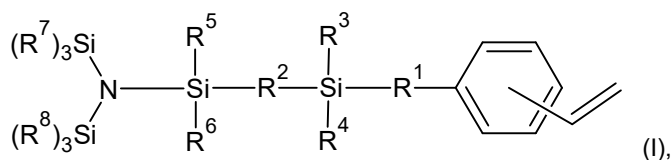
15 preferentemente donde la reacción se realiza en un disolvente éter alifático o cíclico,

en particular donde el disolvente es tetrahidrofurano (THF).

10. El uso del derivado de estireno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en la  
20 preparación de uno de sus copolímeros.

11. El uso de acuerdo con la reivindicación 10 caracterizado porque el copolímero comprende unidades repetidas que derivan de

- 25 A) 20% en peso a 99,95% en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómero(s) de dieno;  
 B) 0% en peso a 60% en peso, en peso del copolímero, de uno o más monómeros aromáticos de vinilo; y  
 C) 0,05% en peso a 50% en peso, en peso del copolímero, de uno o más derivados de estireno de fórmula (I)



30

donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes.