

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 552**

51 Int. Cl.:

C08F 12/26 (2006.01)
C07F 7/10 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2017 PCT/EP2017/075251**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.04.2018 WO18065486**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2017 E 17780382 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3341423**

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

30 Prioridad:

06.10.2016 EP 16461559

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

29.05.2019

73 Titular/es:

**SYNTHOS DWORY 7 SPOLKA Z OGRANICZONA
ODPOWIEDZIALNOSCIA SPOLKA JAWNA
(50.0%)
Ul. Chemikow 1
32-600 Oswiecim, PL y
FUNDACJA UNIWERSYTETU IM. ADAMA
MICKIEWICZA W POZNANIU (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KOWNACKI, IRENEUSZ;
JANOWSKI, BARTLOMIEJ;
ROGOZA, JAROSLAW;
MACIEJEWSKI, HIERONIM y
SZYMANSKA, ANNA**

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 714 552 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 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.
- 10 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.
- 15 La patente US 4.894.409 enseña una composición de goma que comprende no menos del 20% en peso de un polímero a base de dieno que contiene un grupo amino en un componente de goma, y 10 a 100 partes en peso de sílice como relleno con respecto a 100 partes en peso del componente de goma.
- 20 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
- 25 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
- 30 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.

- 35 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 aril 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
- 40 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
- 45 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 (LiNR^1R^2 , p. ej., LiNEt_2 , LiNMePh , $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, LiNC_4H_8 , y $\text{LiNC}_5\text{H}_{10}$) con 1,3- o 1,4-divinilbenceno, 1,3-di(isopropileno)benzeno o una mezcla de clorometilestirenos isoméricos que en una etapa adicional se usan en la preparación de las gomas de estireno-butadieno
- 50 con diferentes contenidos de grupos funcionales amino.

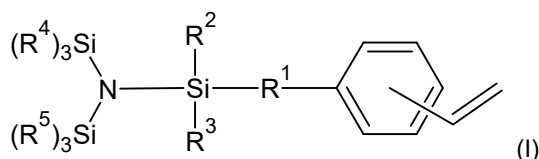
- La patente EP 2 772 515 A1 enseña un polímero de dieno conjugado obtenido mediante la polimerización de un componente monomérico que incluye un componente dieno conjugado y un compuesto vinílico que contiene silicio. El
- 55 compuesto vinílico que contiene silicio puede ser un estireno sustituido con 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(SiMe_3)₂ divulgados en Org. Lett. 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 de SBR modificadas en el extremo de la cadena y/o 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.

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)



caracterizado porque R¹ se selecciona del grupo que consiste en:

- a) una unión simple;
- b) $-(CH_2)_n-$, donde n representa un número entero de 1 a 12;
- 20 c) $-(CH_2CH_2Y)_n-$, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
- d) $-CH_2-(CH_2CH_2Y)_n-CH_2-$, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
- e) $-(CH_2CH_2NR)_n-$, 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) $-CH_2-(CH_2CH_2NR)_n-CH_2-$, 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;

R², R³ 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

R⁴ y R⁵ pueden ser iguales o diferentes y cada R⁴ y R⁵ 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 $\{(R^5)_3Si\}\{(R^4)_3Si\}NSiR^3R^2-(R^1)-$ 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 $\{(R^5)_3Si\}\{(R^4)_3Si\}NSiR^3R^2-(R^1)-$.

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 derivado de estireno de Fórmula (I) conduce a copolímeros que dan composiciones de goma que tienen a razón del 32% mejor agarre en húmedo y a razón del 27% mejor resistencia al rodado cuando se compara con los preparados en base a estireno no funcionalizado. De este modo, los derivados de estireno de acuerdo con la presente invención se usan preferentemente como comonómeros en la producción de copolímeros elastoméricos. Alternativamente, o en forma adicional, se usan preferentemente en la preparación de iniciadores de polimerización.

Además, se encontró que los derivados de estireno sustituidos por bis(trimetilsilil)amino 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 Org. Lett. 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 H₂N-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(trialquilsilil)amina ((R₃Si)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, {(R⁵)₃Si}{(R⁴)₃Si}NSiR³R²-(R¹)-. Los derivados de estireno de la presente invención son sorprendentemente hidrolíticamente más estables (comparar Organometallic Chemistry 2002, 655, 115, que enseña derivados de (RMe₂Si)₂NSiMe₃ que se aíslan mediante extracción de la fase orgánica con una solución acuosa de NH₄Cl).

Más aún, cuando el derivado de estireno de acuerdo con la invención se incorpora en el copolímero elastomérico, como iniciador y/o como copolímero, la incorporación del comonomero funcionalizado adicional puede reducirse, o puede incluso descartarse completamente.

Además, y en contraste con los polímeros funcionalizados con [(R₃Si)₂N-R-] simples, cualquier hidrólisis parcial de los grupos del tipo {(R⁵)₃Si}{(R⁴)₃Si}NSiR³R²-(R¹)- en un copolímero funcionalizado con el uso del derivado de estireno de la presente invención de manera ventajosa conducirá a temperatura elevada a la formación de grupos silanol reactivos (HOSiR³R²-(R¹)-). Estos grupos son capaces de formar una unión covalente estable con el relleno de sílice a través de una secuencia de unión [(SiO₂)₃Si]-O-SiR³R²-(R¹)-, mediante la reacción de condensación cruzada entre los grupos hidroxilo sobre la superficie del sílice, [(SiO₂)₃Si]-OH, con polímero funcionalizado con HOSiR³R²-(R¹), comparar J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 16266 para conocer los derivados de trisililamina molecular del tipo (RMe₂Si)₂NSiMe₂R', usados en la modificación de la superficie de MCM-41. Más aún, las fracciones {(R⁵)₃Si}{(R⁴)₃Si}NSiR³R²-(R¹) remanentes son capaces de interactuar con el relleno de negro de carbón (p. ej., carbón) por medio de interacción no covalente.

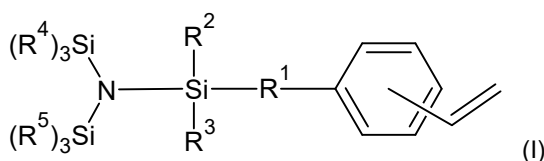
En un primer aspecto, la invención se refiere al derivado de estireno de la Fórmula (I).

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un método para la preparación del derivado de estireno de la 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 uso de acuerdo con el tercer aspecto es preferentemente i) como comonomero, o ii) como derivados de metal alcalino, como iniciador para la polimerización, o (más preferentemente) iii) tanto como comonomero y como derivado de sal de metal alcalino, como iniciador de la copolimerización.

El derivado de estireno de la Fórmula (I)

El derivado de estireno de acuerdo con la invención tiene la Fórmula (I).



caracterizado porque R¹ se selecciona del grupo que consiste en:

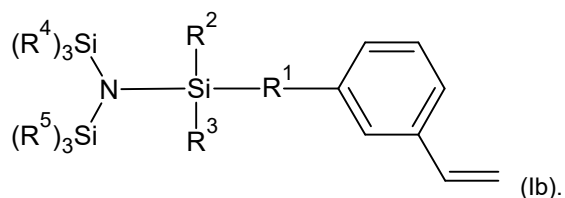
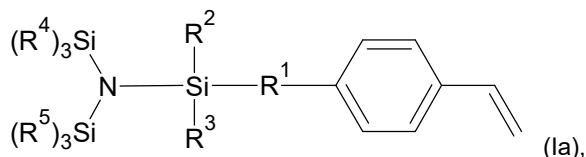
- a) una unión simple;
- b) -(CH₂)_n-, donde n representa un número entero de 1 a 12;
- c) -(CH₂CH₂Y)_n-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
- d) -CH₂-(CH₂CH₂Y)_n-CH₂-, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
- e) -(CH₂CH₂NR)_n-, 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) -CH₂-(CH₂CH₂NR)_n-CH₂-, 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;

R², R³ 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

5 R⁴ y R⁵ pueden ser iguales o diferentes y cada R⁴ y R⁵ 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.

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

10



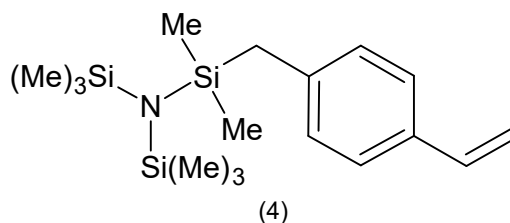
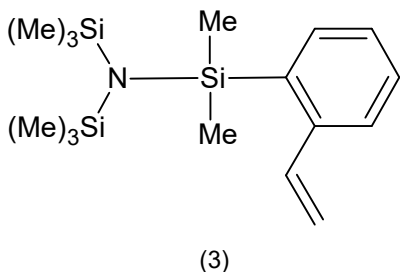
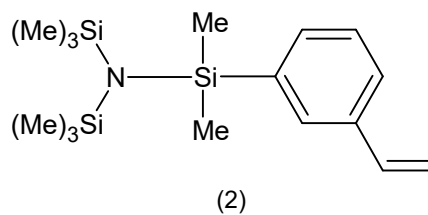
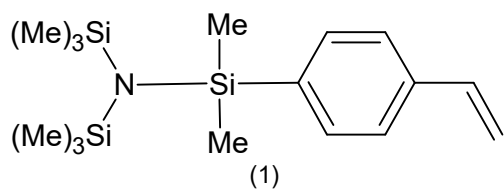
15 Se prefiere, además, que el derivado estireno de la fórmula (I) tenga un R¹ seleccionado del grupo que consiste en:

- a) una unión simple; y
- b) (CH₂)_n-, donde n representa un número entero de 1 a 12.

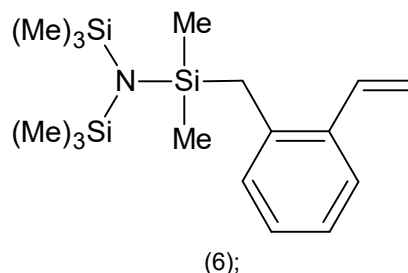
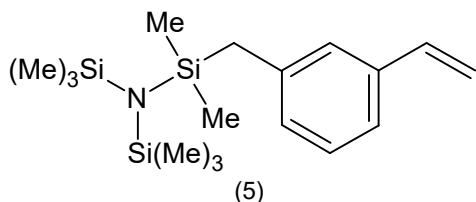
20 Más preferentemente, R¹ es b) -(CH₂)_n-, donde n representa un número entero de 1 a 5, preferentemente n representa un número entero de 1 a 3, en particular n es 1, es decir, R¹ es -(CH₂)-

Los derivados de estireno preferidos de este primer tipo se seleccionan de cualquiera de las fórmulas (1), (2), (3), (4), (5), y (6)

25



30



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).

También, se prefiere de acuerdo con la invención que R² y R³ sean iguales o diferentes y representen CH₃ o C₆H₅, y se prefiere más que R² y R³ sean iguales y representen CH₃. Se prefiere más que R⁴ y R⁵ representen todos CH₃, más preferentemente el derivado de estireno es de la Fórmula (4) o (5) anteriores.

10

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

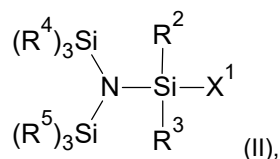
N-(dimetil(4-vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina con la Fórmula (4), y

15

N-(dimetil(3-vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina con la Fórmula (5).

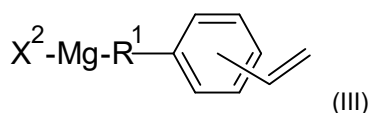
En un segundo aspecto, la invención se refiere a un método para la preparación de un derivado de estireno de la Fórmula (I) anterior, donde un halogenosilano de la Fórmula (II)

20



donde X¹ se selecciona de átomos de cloro, bromo y yodo, y R², R³, R⁴ y R⁵ son como se los definió más arriba,

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



donde X² se selecciona de átomos de cloro, bromo y yodo, y R¹ es como se lo definió más arriba.

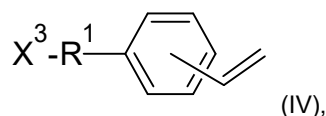
30

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 Con respecto a la preparación del halogenosilano de la Fórmula (II), se hace referencia por ejemplo a J. Organomet. Chem. 556 (1998) 67-74, y a la patente US 3,253,008.

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 X³ se selecciona de átomos de cloro, bromo y yodo, y magnesio en presencia de un halogenosilano con la Fórmula (II), o puede introducirse al medio de reacción (como halogenosilano que tiene la Fórmula (II) como reactivo listo para usar preparado en un reactor separado).

5

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 (I₂, 1,2-dibromoetano, sin embargo, mucho más ventajoso hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH) en una cantidad de, p. ej., alrededor de 0,01 moles por mol de magnesio). La ventaja del uso de DIBAH es que este agente de activación no inicia, en contraste con el yodo, la polimerización del producto monomérico y que permite la conducción de la activación en condiciones leves. Durante la activación de la superficie de magnesio con DIBAH, los contenidos del reactor deben agitarse hasta que se completa la evolución de hidrógeno. Luego, el halogenosilano 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 del estireno (X³)-funcional con halógeno con la Fórmula general (IV), que se introduce en etapas durante un período de tiempo de 10 a 13 horas. La reacción avanza con cualquier relación de reactivos, sin embargo, en el caso de un exceso estequiométrico de halogenosilano de la Fórmula (II), pueden formarse productos secundarios. De este modo es ventajoso conducir la reacción de la invención a 5 hasta 10 % en moles de exceso de magnesio y a 2 hasta 6 % en moles de exceso de estireno halógeno funcional con la Fórmula general (III), en cada relación con el halógeno silano de la Fórmula (II). La mencionada reacción se conduce preferentemente a una temperatura en el rango de desde 20°C hasta 35°C, en forma óptima a alrededor de 25°C.

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 DIBAH, mientras que durante la fase de reacción la secuencia de la introducción (preferentemente a temperatura ambiente) es: halógenosilano (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 halogenosilano (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.

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 halogenosilano (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).

El producto sin procesar de la reacción de acuerdo con el segundo aspecto de la invención puede someterse 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 MgX¹X² (que se forma como producto secundario de la reacción) y de someter a la suspensión obtenida a filtración o a centrifugado. La separación se realiza específicamente por la extracción con un hidrocarburo alifático, de manera ventajosa con hexano o ciclohexano. El producto puede recuperarse del filtrado mediante la evaporación del disolvente y de las impurezas volátiles bajo presión reducida.

45

Los compuestos obtenidos de acuerdo con la invención se aplican como sustratos comonoméricos para obtener 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.

50

Preferentemente, el copolímero comprende unidades de repetición que derivan de

- 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
- 55 C) 0,05% en peso a 50% en peso, en peso del copolímero, de uno o más derivados de estireno de la Fórmula (I) anterior.

Alternativamente, el derivado de estireno de Fórmula (I) se usa en la preparación de un iniciador de polimerización. En esta forma de realización, el derivado de la sal de metal alcalino del derivado de estireno de Fórmula (I) se usa

como iniciador para la copolimerización de i) uno o más monómeros de dieno conjugados y opcionalmente ii) uno o más monómeros vinílicos aromáticos, y el metal alcalino se selecciona de litio, sodio y potasio.

Los detalles adicionales del uso del derivado de estireno de la invención se divulgan en la solicitud titulada
 5 "Copolímeros elastoméricos a base de estireno funcionalizado con [bis(trihidrocarbilsilil)aminosililo] y su uso en la preparación de gomas" (referencia del abogado P103151, Solicitud por PCT No...), presentada en la misma fecha que esta, la divulgación de dicha solicitud se incorpora a la presente en su totalidad. Dicha solicitud titulada "Copolímeros elastoméricos a base de estireno funcionalizado con [bis(trihidrocarbilsilil)aminosililo] y su uso en la preparación de gomas" reivindica prioridad de la solicitud de patente europea EP16461559.3, presentada el 6 de octubre de 2016, la
 10 cual también es la fecha de presentación de la solicitud de patente europea EP16461560.1 (de la cual reivindica prioridad l presente solicitud).

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

15 **Ejemplos**

Ejemplo 1

Un reactor de 2 L de capacidad, equipado con un agitador magnético, un embudo de goteo y un anexo de introducción
 20 de gas con una válvula de aceite (lavadora Zaitsev), se cargó en atmósfera de nitrógeno con metal de magnesio (14,0 g, 0,58 moles), seguido de la incorporación de tetrahidrofurano anhidro y desoxigenado (THF, 890 ml) e I₂ (0,73 g, 2,9 mmoles). La mezcla obtenida se reflujo hasta el cambio de color de marrón a amarillo pálido, luego se enfrió hasta 25°C. A continuación, N-(clorodimetilsilil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina (ClMe₂SiN(SiMe₃)₂) (140,00 g, 0,55 moles) y la parte restante (280 ml) del disolvente se agregaron a dicho magnesio activado preparado. La jeringa colocada en una
 25 bomba de jeringa se llenó con cloruro de 4-vinilbencilo (*para*-VBC) (85,92 g, 0,56 moles). El VBC se agregó gota a gota a la mezcla durante 10 horas, a 25°C. Luego de que se completó la dosificación del VBC, la temperatura del reactor se mantuvo en el rango de 40°C durante una hora, seguido del enfriamiento a temperatura ambiente. Luego se evaporó el disolvente de la mezcla de post-reacción bajo presión reducida y se agregó 1,00 L de hexano (mezcla de isómeros) al residuo. La suspensión obtenida se eliminó por filtración y el precipitado se lavó con tres porciones de
 30 hexano de 200 ml cada una. Luego el disolvente se evaporó del filtrado obtenido bajo presión reducida, seguido de secado en un vacío a 40°C hasta que se logró una presión constante. Se obtuvieron 165,00 g de N-(dimetil(vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina con un rendimiento del 89%. El producto se sometió a análisis espectroscópico.

35 **Ejemplo 2**

Un reactor de 2 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 (14,0
 40 g, 0,58 moles), seguido de la incorporación de tetrahidrofurano anhidro y desoxigenado (THF, 890 ml) y 1,2-dibromoetano (1,1 g, 5,8 mmoles). La mezcla obtenida se reflujo hasta que se completa la evolución de etileno, luego se enfrió hasta 25°C. A continuación, N-(clorodimetilsilil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina (ClMe₂SiN(SiMe₃)₂) (140,00 g, 0,55 moles) y la parte restante (280 ml) del disolvente se agregaron a dicho magnesio activado preparado. La jeringa colocada en una bomba de jeringa se llenó con cloruro de 4-vinilbencilo (*para*-VBC) (85,92 g, 0,56 moles). El *para*-VBC se agregó gota a gota a la mezcla durante 10 horas, a 25°C. Luego de que se completó la dosificación del VBC,
 45 la temperatura del reactor se mantuvo en el rango de 40°C durante una hora, seguido del enfriamiento a temperatura ambiente. Luego se evaporó el disolvente de la mezcla de post-reacción bajo presión reducida y se agregó 1,00 L de hexano (mezcla de isómeros) al residuo. La suspensión obtenida se eliminó por filtración y el precipitado se lavó con tres porciones de hexano de 200 ml cada una. Luego el disolvente se evaporó del filtrado obtenido bajo presión reducida, seguido de secado en un vacío a 40°C hasta que se logró una presión constante. Se obtuvieron 161,50 g de
 50 N-(dimetil(vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina con un rendimiento del 87%. El producto se sometió a análisis espectroscópico.

Ejemplo 3

55 Actuando de la misma manera que en el Ejemplo 1, se hizo reaccionar N-(clorodimetilsilil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina (ClMe₂SiN(SiMe₃)₂) (140,00 g, 0,55 mole) con cloruro de vinilbenceno VBC (mezcla de 43% de *para*- y 57% de *meta*-isómero) (85,92 g, 0,56 mole) en presencia de metal de magnesio (14,0 g, 0,58 mole) activado con I₂ (0,73 g, 2,9 mmoles). Se obtuvieron 165 g de N-(dimetil(vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina con un rendimiento del 89%. El producto se sometió a análisis espectroscópico.

60

Ejemplo 4

Un reactor de 2 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 (14,0 g, 0,58 moles), seguido de la incorporación de tetrahidrofurano anhidro y desoxigenado (THF, 890 ml) y DIBAH(*i*-Bu)₂AlH, 0,8 g, 5,62 mmoles). A esto le siguió la agitación de los contenidos del reactor a 25°C. La activación del magnesio se condujo hasta que se completa la evolución de hidrógeno. Luego el N-(clorodimetilsilil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina (140,00 g, 0,55 mole) y la parte remanente (280 ml) del disolvente se agregaron a dicho magnesio activado preparado. La jeringa colocada en una bomba de jeringa se llenó con cloruro de vinilbencilo (mezcla de 43% para- y 57% de meta-isómero) (85,92 g, 0,56 moles). El VBC se agregó gota a gota a la mezcla durante 10 horas, a 25°C. Luego de que se completó la dosificación del VBC, la temperatura del reactor se mantuvo en el rango de 40°C durante una hora, seguido del enfriamiento a temperatura ambiente. Luego se evaporó el disolvente de la mezcla de post-reacción bajo presión reducida y se agregó 1,00 L de hexano (mezcla de isómeros) al residuo. La suspensión obtenida se eliminó por filtración y el precipitado se lavó con tres porciones de hexano de 200 ml cada una. Luego el disolvente se evaporó del filtrado obtenido bajo presión reducida, seguido de secado en un vacío a 40°C hasta que se logró una presión contante. Se obtuvieron 180,00 g de N-(dimetil(vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina con un rendimiento del 97%. El producto se sometió a análisis espectroscópico.

Ejemplo 5

Un reactor en camisa de 500 L de capacidad, equipado con un agitador de paleta, un sistema de medición con bomba de pistón y un condensador de reflujo equipado con anexo de introducción de gases, se cargó en atmósfera de nitrógeno con metal de magnesio (3,89 kg, 0,16 kmoles), seguido de la incorporación de tetrahidrofurano anhidro y desoxigenado (THF, 247,00 L) y DIBAH(*i*-Bu)₂AlH, 0,22 kg, 1,56 moles). A esto le siguió la agitación de los contenidos del reactor a 25°C. La activación del magnesio se condujo hasta que se completa la evolución de hidrógeno (aprox. 15 min). Luego el N-(clorodimetilsilil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina (ClMe₂SiN(SiMe₃)₂) (38,90 kg, 0,15 mole) y la parte remanente (78,00 L) del disolvente se agregaron a dicho magnesio activado preparado. Luego, la dosificación de VBC (mezcla de 43% para- y 57% de meta-isómero, 23,9 kg, 0,16 kmoles), se inició y se continuó durante 10 horas a 25°C. Después de que se completó la dosificación del cloruro de vinilbencilo, la temperatura del reactor se mantuvo a alrededor de 40°C durante una hora, seguido del enfriamiento hasta la temperatura ambiente. Luego se evaporó el disolvente de la mezcla de post-reacción bajo presión reducida y se agregó 277,00 L de hexano al residuo. La suspensión obtenida se eliminó por filtración en un filtro de Nutsche y el precipitado se lavó con tres porciones de 55 L de hexano. Luego el disolvente se evaporó del filtrado obtenido bajo presión reducida, seguido de secado en un vacío a 40°C hasta que se logró una presión contante. Se obtuvieron 50 kg de N-(dimetil(vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina con un rendimiento del 97%.

Ejemplo 6

Un reactor de 1 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 (3,5 g, 0,145 moles), seguido de la incorporación de tetrahidrofurano anhidro y desoxigenado (THF, 200 ml) y DIBAH(*i*-Bu)₂AlH, 0,2 g, 1,405 mmoles). A esto le siguió la agitación de los contenidos del reactor a 25°C. La activación del magnesio se condujo hasta que se completa la evolución de hidrógeno. Luego el N-(clorodimetilsilil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina (35,00 g, 0,137 mole) y la parte remanente (70 ml) del disolvente se agregaron a dicho magnesio activado preparado. La jeringa colocada en una bomba de jeringa se llenó con cloruro de 4-bromoestireno (25,6 g, 0,14 moles). El 4-bromoestireno se agregó gota a gota a la mezcla durante 10 horas, a 25°C. Luego de que se completó la dosificación del VBC, la temperatura del reactor se mantuvo en el rango de 40°C durante una hora, seguido del enfriamiento a temperatura ambiente. Luego se evaporó el disolvente de la mezcla de post-reacción bajo presión reducida y se agregó 0,25 L de hexano (mezcla de isómeros) al residuo. La suspensión obtenida se eliminó por filtración y el precipitado se lavó con tres porciones de hexano de 50 ml cada una. Luego el disolvente se evaporó del filtrado obtenido bajo presión reducida, seguido de secado en un vacío a temperatura ambiente hasta que se logró una presión contante. El análisis por GCMS del residuo reveló un 28 % de rendimiento del producto deseado, (N-(dimetil(4-vinilfenil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)-amina.

Los productos 1 a 6 se analizaron mediante la utilización de:

- Espectros de RNM ¹H, y ¹³C, ²⁹Si, registrados con el uso de espectrómetros de RNM de los tipos Bruker Ultra Shield 400 MHz,
- Espectrómetros de masa de GC-MS de los tipos Bruker MS320 y GC-MS Varian Saturn 2000.

60

Se muestran en la Tabla 1 los datos obtenidos por espectroscopía por RNM o del análisis de GCMS.

Con el propósito de proporcionar más detalles sobre la síntesis y sobre las propiedades de los elastómeros preparados de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, los copolímeros de estireno-butadieno funcionalizados con micro y macro estructura exactamente controladas y con grupos funcionales de varios tipos, se describen en los Ejemplos A2 hasta A4 a continuación, y se comparan con un copolímero no funcionalizado como se describe en el Ejemplo Comparativo 1. "Partes por cien de goma", "phr" y "%" se basan en la masa, a menos que se especifique de otro modo. Los métodos de medición y los métodos de evaluación de las propiedades se muestran a continuación de manera adicional.

10

Tabla 1. Caracterización de los compuestos obtenidos en los Ejemplos.

Ej.	Análisis de RNM o datos de MS
1, 2	¹ H RNM (400 MHz, CDCl ₃ , 300 K) δ(ppm) = 7,26 (d, ³ J _{H-H} = 8,0 Hz, 2H, -C ₆ H ₄ -); 6,99 (d, ³ J _{H-H} = 8,0 Hz, 2H, -C ₆ H ₄ -); 6,67 (dd, 1H, -CH=); 5,66 (dd, 1H, =CH ₂); 5,13 (dd, 1H, =CH ₂); 2,22 (s, 2H, -CH ₂ -), 0,19 (s, 18H, -N(SiMe ₃) ₂); 0,15 (s, 6H, -SiMe ₂ -). ¹³ C RNM (100,63 MHz, CDCl ₃ , 300 K) δ(ppm) = 140,44; 137,08; 133,73; 128,80; 126,22; 112,17; 30,69; 5,87; 3,64. ²⁹ Si RNM (79,49 MHz, CDCl ₃ , 300 K) δ(ppm) = 2,96 (-N(SiMe ₃) ₂); 1,54 (-SiMe ₂ -).
3, 4, 5	<i>para</i> -isómero ¹ H RNM (400 MHz, CDCl ₃ , 300 K) δ(ppm) = 7,26 (d, ³ J _{H-H} = 8,0 Hz, 2H, -C ₆ H ₄ -); 6,99 (d, ³ J _{H-H} = 8,0 Hz, 2H, -C ₆ H ₄ -); 6,67 (dd, 1H, -CH=); 5,66 (dd, 1H, =CH ₂); 5,13 (dd, 1H, =CH ₂); 2,22 (s, 2H, -CH ₂ -), 0,19 (s, 18H, -N(SiMe ₃) ₂); 0,15 (s, 6H, -SiMe ₂ -). ¹³ C RNM (100,63 MHz, CDCl ₃ , 300 K) δ(ppm) = 140,44; 137,08; 133,73; 128,80; 126,22; 112,17; 30,69; 5,87; 3,64. ²⁹ Si RNM (79,49 MHz, CDCl ₃ , 300 K) δ(ppm) = 2,95 (-N(SiMe ₃) ₂); 1,54 (-SiMe ₂ -). <i>meta</i> -isómero ¹ H RNM (400 MHz, CDCl ₃ , 300 K) δ(ppm) = 7,13 (m, 2H, -C ₆ H ₄ -); 7,06 (bs, 1H, -C ₆ H ₄ -); 6,92 (d, 1H, -C ₆ H ₄ -); 6,66 (dd, 1H, -CH=); 5,70 (dd, 1H, =CH ₂); 5,19 (dd, 1H, =CH ₂); 2,20 (s, 2H, -CH ₂ -), 0,17 (s, 18H, -N(SiMe ₃) ₂); 0,14 (s, 6H, -SiMe ₂ -). ¹³ C RNM (100,63 MHz, CDCl ₃ , 300 K) δ(ppm) = 140,68; 137,43; 128,41; 128,34; 126,62; 122,25; 113,43; 30,66; 5,86; 3,72. ²⁹ Si RNM (79,49 MHz, CDCl ₃ , 300 K) δ(ppm) = 2,98 (-N(SiMe ₃) ₂); 1,46 (-SiMe ₂ -).
6	MS (EI, 75 eV) m/z(%) = 307,8(16,4); 306,8(30,7)(M-15); 305,8(100); 289,8(10,6); 263,8(21,4); 236,8(10,1); 235,8(30,1); 219,9(11,8); 218,8(15,1); 217,9(45,1); 161,0(14,0); 147,0(10,2); 146,1(12,8); 145,0(10,3); 132,0(13,5); 130,1(16,7); 73,1(25,6).

Polimerización

15

Etapas de inertización:

Se agregó cicloxano (1.200 g) a un reactor de dos litros purgado con nitrógeno y se trató con 1 gramo de solución de n-butil litio 1,6 M en ciclohexano. La solución se calentó hasta 70°C y se agitó vigorosamente durante 10 minutos para realizar la limpieza y la inertización del reactor. Luego de eso, se extrajo el disolvente por medio de una válvula de drenaje y el nitrógeno se purgó nuevamente.

20

Ejemplo A1 (comparativo)

Se agregó cicloxano (820 g) al reactor de dos litros inerte, seguido de la incorporación de estireno (31 g) y de 1,3-butadieno (117 g). Se retiró el inhibidor de estireno y de 1,3-butadieno. Luego, se agregó tetrametilendiamina (TMEDA, 2,21 mmol), para proporcionar la incorporación aleatoria del monómero de estireno y para aumentar el contenido de vinilo de las unidades de butadieno. La solución dentro del reactor se calentó hasta 60°C y se agitó de manera continua durante todo el proceso. Cuando se alcanzó la temperatura deseada, se agregó n-butil litio (0,045 mmol) para realizar la desactivación de las impurezas residuales. Luego, se agregó n-butil litio (0,845 mmol) para iniciar el proceso de polimerización. La reacción se llevó a cabo como un proceso isotérmico durante 60 minutos. Después de este tiempo, se agregó tetracloruro de silicio (5,25 x 10⁻⁵ mol) a la solución polimérica como agente de acoplamiento. El acoplamiento se realizó durante 5 minutos. La solución de reacción se terminó con el uso de alcohol isopropílico purgado con nitrógeno (1 mmol) y se estabilizó rápidamente mediante la incorporación de 2-

30

metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol (a 1,0 phr de polímero). La solución polimérica se trató con isopropanol, y ocurrió la precipitación del polímero. El producto final se secó durante la noche en un horno de vacío.

Ejemplo A2 (derivado de estireno como comonomero)

5

Se agregó ciclohexano (820 g) al reactor de dos litros inerte, seguido de la incorporación de estireno (31 g), N-(dimetil(vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina 50/50 en peso de mezcla de isómeros de la fórmula (4) y (5) (0,6 g) y 1,3-butadieno (117 g). Se retiró el inhibidor de estireno y de 1,3-butadieno. Luego, se agregó 2,2-Bis(2-tetrahidrofuril)propano (DTHFP, 2,52 mmol), para proporcionar la incorporación aleatoria del monómero de estireno y para aumentar el contenido de vinilo de las unidades de butadieno. La solución dentro del reactor se calentó hasta 60°C y se agitó de manera continua durante todo el proceso. Cuando se alcanzó la temperatura deseada, se agregó n-butil litio (0,045mmol) para realizar la desactivación de las impurezas residuales. Luego, se agregó n-butil litio (0,84 mmol) para iniciar el proceso de polimerización. La reacción se llevó a cabo como un proceso isotérmico durante 60 minutos. Después de este tiempo, se agregó tetracloruro de silicio ($6,30 \times 10^{-5}$ mol) a la solución polimérica como agente de acoplamiento. El acoplamiento se realizó durante 5 minutos. La solución de reacción se terminó con el uso de alcohol isopropílico purgado con nitrógeno (1 mmol) y se estabilizó rápidamente mediante la incorporación de 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol (a 1,0 phr de polímero). La solución polimérica se trató con isopropanol, y ocurrió la precipitación del polímero. El producto final se secó durante la noche en un horno de vacío.

20 Ejemplo A3 (derivados de estireno tanto como componente inhibidor como como comonomero)

Se agregó ciclohexano (820 g) al reactor de dos litros inerte, seguido de la incorporación de estireno (31 g), N-(dimetil(vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina, mezcla al 50/50 en peso de isómeros de la fórmula (4) y (5) (0,6 g) y 1,3-butadieno (117 g). Se retiró el inhibidor de estireno y de 1,3-butadieno. Luego, se agregó 2,2-Bis(2-tetrahidrofuril)propano (DTHFP, 3,69 mmol) como randomizador de estireno y para aumentar el contenido de vinilo de las unidades que contribuyeron al butadieno. La solución dentro del reactor se calentó hasta 60°C y se agitó de manera continua durante todo el proceso. Cuando se alcanzó la temperatura, se agregó n-butil litio (0,045 mmol) al reactor para realizar la desactivación de las impurezas residuales.

30 Se mezclaron n-BuLi (1,23 mmol) y N-(dimetil(vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina mezcla al 50/50 en peso de isómeros de la fórmula (4) y (5) (0,4 g) en una bureta, el tiempo de contacto fue de alrededor de 15 min, y luego la mezcla se agregó para iniciar el proceso de polimerización. La reacción se llevó a cabo durante 60 minutos, como proceso isotérmico. Después de este tiempo, se agregó tetracloruro de silicio ($6,30 \times 10^{-5}$ mol) a la solución polimérica como agente de acoplamiento. El acoplamiento se realizó durante 5 minutos. La solución de reacción se terminó con el uso de alcohol isopropílico purgado con nitrógeno (1 mmol) y se estabilizó rápidamente mediante la incorporación de 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol (a 1,0 phr de polímero). La solución polimérica se trató con isopropanol, y ocurrió la precipitación del polímero. El producto final se secó durante la noche en un horno de vacío.

Ejemplo A4 (polimerización continua)

40

El copolímero de butadieno-estireno se preparó en una cadena de reactor continuo de tres reactores que tienen un volumen de 10 L (reactor 1), 20 L (reactor 2) y 10 L (reactor 3), respectivamente, donde cada reactor estaba equipado con un agitador de paleta. La velocidad de la agitación fue de 150-200 rpm y el factor de relleno al nivel de 50%-60%. Se dosificaron hexano, estireno, 1,3-butadieno, 1,2-butadieno (aditivo para la prevención de la formación de gel), DTHFP y N-(dimetil(vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina, mezcla a 50/50 en peso de isómeros de la fórmula (4) y (5) (los últimos tres reactores como soluciones en hexano) en el primer reactor, con caudales de flujo de 10752,00 g/h, 398,00 g/h, 1499,00 g/h, 19,00 g/h, 102 g/h y 48, 00 g/h, respectivamente. El caudal de flujo de n-butil litio (n-BuLi, como solución en hexanos) fue de 107,00 g/h, y el caudal de flujo de N-(dimetil(vinilbencil)silil)-N,N-bis(trimetilsilil)amina (como solución en hexanos) fue de 105,00 g/h. Se mezclaron juntos en el caño chorros de n-BuLi y mezcla a 50/50 en peso de los isómeros de silanamina de la fórmula (4) y (5), antes de entrar a reactor, y el tiempo de contacto fue de alrededor de 15 min. La temperatura en los reactores fue de entre 70°C y 85°C. Para obtener goma ramificada se agregó tetracloruro de silicio a la entrada del reactor 3, en la entrada de la mezcladora estática, en una proporción de $\text{SiCl}_4/\text{n-BuLi}$ activo de 0,05. La reacción de acoplamiento se realizó a 70-85°C. En la salida del reactor 3, se agregó 2-metil-4,6-bis(octilsulfanilmetil)fenol (como solución en hexano) como antioxidante (142 g/h). Los polímeros se recuperaron mediante una operación de recuperación convencional con el uso de desprendimiento por vapor del disolvente, se secaron en un sistema de deshidratación del tipo tornillo a 70°C, y luego se secó durante 40 minutos en la secadora.

Caracterización de las muestras A1 hasta A4

Contenido de vinilo (%)

5 Determinado por ¹H-RNM a 600 MHz, en base a BS ISO 21561:2005

Contenido de estireno adherido (%)

Determinado por ¹H-RNM a 600 MHz, en base a BS ISO 21561:2005

10

Determinación del peso molecular

Se realizó cromatografía por permeación de geles por medio de múltiples columnas del Polymer Standards Services PSS (con columna guía) con el uso de THF como eluyente y para la preparación de las muestras. Se llevaron a cabo mediciones de difracción de la luz del láser desde múltiples ángulos con el uso del detector de difracción de luz Wyatt Technologies Dawn Heleos II, detector DAD (PDA) Agilent 1260 Infinity UV-VIS y detector del índice refractivo Agilent 1260 Infinity.

15

Temperatura de transición del vidrio(°C)

20

Determinada en base a PN-EN ISO 11357-1:2009

Viscosidad de Mooney (ML (1+4)/100°C)

Determinada en base a ASTM D 1646-07, con el uso de un rotor grande en las condiciones de precalentamiento = 1 minuto, tiempo operativo del rotor = 4 minutos y temperatura = 100°C

25

Características de vulcanización

Determinadas en base a ASTM D6204, con el uso del analizador de procesamiento de goma RPA 2000 Alpha Technologies, tiempo operativo = 30 minutos, y temperatura = 170°C

30

Evaluación y medición de las propiedades de la composición de la goma

Un compuesto de goma vulcanizada se preparó con el uso de un polímero obtenido en cada uno de los Ejemplos A1 hasta A4, y se midió para los siguientes parámetros experimentales.

35

i) *Anticipadores de neumáticos (tan δ a 60°C, tan δ a 0°C, tan δ a -10°C)*

Un compuesto de goma vulcanizado se usó como muestra experimental y se midió para determinar este parámetro, con el uso de un analizador mecánico dinámico (DMA 450+ MetraviB) en un modo de cizallamiento individual en las condiciones de cepa dinámica = 2%, frecuencia = 10 Hz, en el rango de temperatura de desde -70 hasta 70°C, con una tasa de calentamiento de 2,5 K/min.

40

ii) *Resiliencia al rebote*

Determinada en base a ISO 4662

La Tabla A1 muestra los resultados de la caracterización para las cuatro muestras sintetizadas para este estudio.

45 **Tabla A1:**

Ejemplo	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	Contenido de vinilo [%] ¹	Contenido de estireno [%]	Mooney	Tg [°C]
A1 (comp.)	223.000	323.000	1,44	61,90	20,45	60,4	-26,8
A2	225.000	319.500	1,42	61,82	20,90	55,4	-24,3
A3	226.000	329.900	1,46	62,70	21,36	60,2	-25,1
A4	184.000	260.900	1,76	62,53	21,58	52,1	-23,5

¹ En base al contenido de 1,3-butadieno

Formación de compuestos

Con el uso de las gomas obtenidas en los Ejemplos A2, A3, A4 y el Ejemplo Comparativo A1, respectivamente, se realizó la formación de compuestos de acuerdo con la "receta para la formación de compuestos de la composición de goma" que se muestra en la Tabla A2. La formación de compuestos de la goma de estireno-butadieno en solución, los rellenos y los aditivos de gama se realizó en un tipo de Banbury de mezclador interno (350E Brabender GmbH & Co. KG) y en un molino de dos rodillos a escala de laboratorio. Los compuestos de goma se mezclaron en dos etapas diferentes y la pasada final se completó en un molino de dos rodillos. La primera etapa se usó para mezclar el polímero con aceite, sílice, agente de acoplamiento de silano, 6PPD y activadores en varias etapas. La segunda etapa fue para mejorar en forma adicional la distribución del sílice junto con el agregado de negro de carbón, luego se dejó reposar el compuesto durante 24 horas. Para acondicionarse para la pasada final, el compuesto de goma se dejó acondicionar durante cuatro horas. El mezclado final se realizó en un molino de dos rodillos. La última etapa se usó para agregar los paquetes de cura. Luego, cada compuesto se vulcanizó a 170°C, durante $T_{95+1,5}$ minutos (en base a los resultados de RPA), para obtener los vulcanizados. Cada compuesto de goma vulcanizada se evaluó y se midió para determinar las características de curado mencionadas más arriba, los anticipadores de neumáticos y la resiliencia al rebote. Los resultados se muestran en la Tabla A3.

Tabla A2

Componente	phr
SBR	75
Goma de polibutadieno ¹	25
Sílice ²	80
Negro carbono ³	10
Ácido esteárico	2
Óxido de zinc	3
Extendedor de aceite ⁴	37,5
6PPD ⁵	2
Bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro ⁶	6,4
N-ter-butyl-2-benzotiazol sulfenamida ⁷	1,7
1,3-Difenilguanidina ⁸	2
Azufre	1,5

¹ Synteca 44, un producto de Synthos

² Zeosil 1165MP, un producto de Solvay

³ ISAF-N234, un producto de Cabot corporation

⁴ VivaTec 500, un producto de Klaus Dahleke KG

⁵ VULKANOX 4020/LG, un producto de Lanxess

⁶ Si 69, un producto de Evonik

⁷ LUVOMAXX TBBS, un producto de Lehmann & Voss & Co. KG

⁸ DENAX, un producto de Draslovka a.s.

Tabla A3

Ejemplo	Resiliencia al rebote (23°C), [%]	Resiliencia al rebote (70°C), [%]	tan δ (60°C)	tan δ , (0°C)	tan δ , (-10°C)
A1 (comp.)	31,0	56,0	0,182	0,5082	0,6540
A2	34,0	62,0	0,142	0,6455	0,7446
A3	37,0	67,0	0,132	0,6567	0,7796
A4	37,0	66,0	0,144	0,6690	0,9228

Resulta evidente a partir de estos resultados que en una mezcla de sílice, según se juzga en base a las propiedades en el estado vulcanizado, la SBR A3 de acuerdo con las enseñanzas de la invención imparte a la correspondiente

composición de goma A3 propiedades de refuerzo que son superiores a las obtenidas con la SSBR A1 de control y con la otra SSBR A2 de acuerdo con las enseñanzas de la invención. Más aún, los datos de la Tabla A3 muestran que la SSBR A4 obtenidos en una polimerización continua tiene mejores propiedades de refuerzo en comparación con la SSBR A1 de control y hasta la SSBR A2.

5

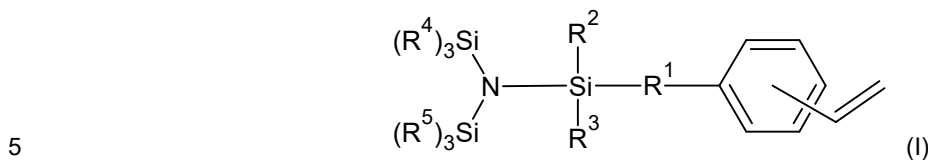
Además, los anticipadores de neumáticos de la composición de goma A3 de acuerdo con las enseñanzas de la invención se mejoran con relación a la composición de goma de control A1 y de las composiciones de goma A2 y A4 (en términos de resistencia al rodado) de acuerdo con las enseñanzas de la invención. Más aún, dichos anticipadores de neumáticos se mejoran para la composición de goma A2 de acuerdo con las enseñanzas de la invención con

10 relación a la composición de goma de control A1. Además, los anticipadores de neumáticos se mejoran para la composición de goma A4 de acuerdo con las enseñanzas de la invención con relación a la composición de goma de control A1 y además las propiedades de tracción en hielo y de tracción en seco se mejoran con relación a las de la composición de goma A1, A2 y A3.

15 Ciertas formas de realización representativas y ciertos detalles se han mostrado con el objetivo de ilustrar la presente invención, resultará evidente para aquellas personas con experiencia en esta técnica que pueden realizarse varios cambios y varias modificaciones sin alejarse del alcance de la presente invención, cuyo alcance se define mediante las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

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



caracterizado porque R¹ se selecciona del grupo que consiste en:

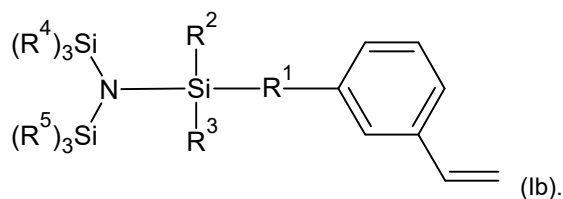
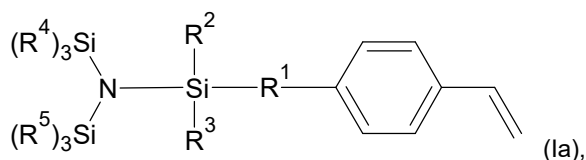
- a) una unión simple;
- 10 b) $-(CH_2)_n-$, donde n representa un número entero de 1 a 12;
- c) $-(CH_2CH_2Y)_n-$, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
- d) $-CH_2-(CH_2CH_2Y)_n-CH_2-$, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
- 15 e) $-(CH_2CH_2NR)_n-$, 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) $-CH_2-(CH_2CH_2NR)_n-CH_2-$, 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
- 20 contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

R², R³ 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

25 R⁴ y R⁵ pueden ser iguales o diferentes y cada R⁴ y R⁵ 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.

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

30



35 3. El derivado de estireno de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque R¹ se selecciona del grupo que consiste en:

- a) una unión simple; y
- 40 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.

4. El derivado de estireno de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque R¹ 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.

45

5. El derivado de estireno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado porque R² y R³ pueden ser iguales o diferentes y representan CH₃ o C₆H₅,

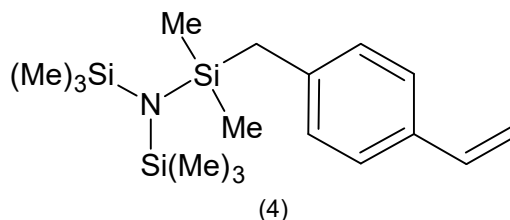
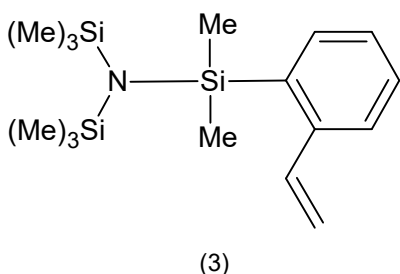
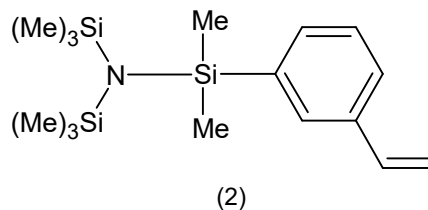
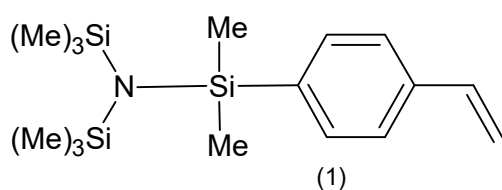
preferentemente donde R² y R³ representan CH₃.

5

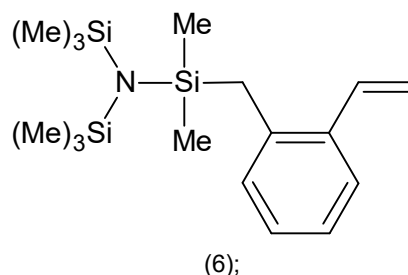
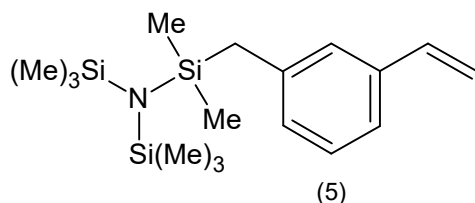
6. El derivado de estireno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones que anteceden, caracterizado porque R⁴ y R⁵ representan todos CH₃,

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

10



15

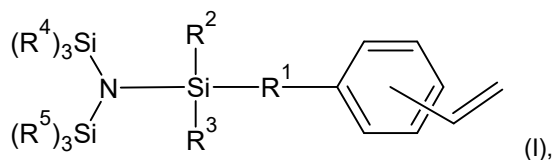


20 más preferentemente donde el derivado de estireno de Fórmula (I) se selecciona de cualquiera de las fórmulas (1), (2), (4) y (5);

mucho más preferentemente donde el derivado de estireno de Fórmula (I) se selecciona de cualquiera de las fórmulas (1), (4) y (5).

25

7. Un método para la preparación de un derivado de estireno de la Fórmula (I)



30 caracterizado porque R¹ se selecciona del grupo que consiste en:

- a) una unión simple;
- b) -(CH₂)_n-, donde n representa un número entero de 1 a 12;

- c) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y})_n-$, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
- d) $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y})_n-\text{CH}_2-$, donde n representa un número entero de 1 a 12, e Y puede ser independientemente oxígeno o azufre;
- 5 e) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR})_n-$, 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) $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR})_n-\text{CH}_2-$, 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
- 10 contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

R^2 , R^3 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

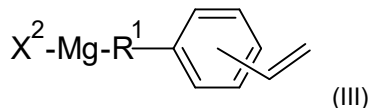
- 15 R^4 y R^5 pueden ser iguales o diferentes y cada R^4 y R^5 representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo o aralquilo que contiene de 6 a 10 átomos de carbono;

donde un halogenosilano de la Fórmula (II):



donde X^1 se selecciona de átomos de cloro, bromo y yodo, y R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son como se los definió más arriba,

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



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

- 30 8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la reacción se realiza en un disolvente orgánico en una atmósfera inerte,

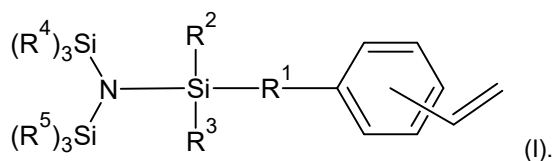
preferentemente donde la reacción se realiza en un disolvente éter alifático o cíclico,

- 35 en particular donde el disolvente es tetrahidrofurano (THF).

9. El uso del derivado de estireno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la preparación de uno de sus copolímeros.

- 40 10. El uso de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el copolímero comprende unidades repetidas que derivan de

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



11. El uso de acuerdo con la reivindicación 9 o con la reivindicación 10, caracterizado porque un derivado de la sal de metal alcalino del derivado de estireno de Fórmula (I) se usa como iniciador para la copolimerización de i) uno o más monómeros de dieno conjugados y opcionalmente ii) uno o más monómeros vinílicos aromáticos,

5

donde el metal alcalino se selecciona de litio, sodio y potasio.