

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 116**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/092** (2006.01)  
**C08L 9/00** (2006.01)  
**C08K 5/11** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)  
**C08K 13/02** (2006.01)  
**C08K 5/103** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11817218 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 2655500**

54 Título: **Derivados de aceite vegetal como aceites extensores para composiciones de elastómero**

30 Prioridad:

**20.12.2010 IT MI20102325**

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

**22.01.2016**

73 Titular/es:

**NOVAMONT S.P.A. (100.0%)  
Via G. Fauser 8  
28100 Novara, IT**

72 Inventor/es:

**BASTIOLI, CATIA;  
CAPUZZI, LUIGI;  
MAGISTRALI, PAOLO;  
GESTI' GARCIA, SEBASTIÀ;  
VIOLA, GIAN TOMMASO;  
SAVINI, GIUSEPPE y  
BACCHELLI, FABIO**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 557 116 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

Derivados de aceite vegetal como aceites extensores para composiciones de elastómero.

5 La presente invención se refiere a composiciones de elastómero que contienen derivados de aceite vegetal como aceites extensores.

10 Durante el tratamiento de los cauchos tanto sintéticos como naturales, es práctica habitual utilizar aceites extensores en la etapa de combinación. Estos aceites, también conocidos como aceites de tratamiento, tienen una acción esencialmente plastificante y permiten mejorar la procesabilidad del caucho, reducir los tiempos de mezclado, minimizar la cantidad de calor generado y maximizar la dispersión de los componentes, al mismo tiempo que aumentan la elasticidad en frío y la flexibilidad de los productos vulcanizados sin verse negativamente afectadas las propiedades físicas más importantes. Además, si se utilizan en cantidades significativas, dichos aceites aumentan el volumen de producto, con lo que se reducen los costes.

15 Como aceites extensores, habitualmente se utilizan aceites minerales derivados del procesamiento del petróleo, que pueden clasificarse en aceites parafínicos (alifáticos), nafténicos (cicloalifáticos) y aromáticos. Convencionalmente, cuando se procesan elastómeros, particularmente para la fabricación de neumáticos, se utilizan extractos aromáticos conocidos como DAE (extractos aromáticos destilados) que, aun así, contienen hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAC) y, en particular, hidrocarburos poliaromáticos (PAH), que se consideran sustancias cancerígenas.

20 Sin embargo, una reciente directiva europea (directiva 2005/69/CE) limita el contenido de hidrocarburos poliaromáticos (PAH) de los aceites extensores y los neumáticos. Una posible solución identificada es la sustitución de los aceites aromáticos con aceites aromáticos y parafínicos tratados para reducir el contenido de sustancias policíclicas, conocidos, respectivamente, como TDAE (extractos aromáticos destilados tratados) y MES (solvatos de extracción suave).

25 Por ejemplo, la patente US nº 6.984.687 (Goodyear) describe una composición elastomérica que contiene de 5 a 70 partes en peso (phr) de un aceite extensor con una temperatura de transición vítrea comprendida entre -80°C y -40°C, un contenido de sustancias aromáticas policíclicas menor del 3% y un contenido total de compuestos aromáticos que, en cualquier caso, es menor del 20% en peso. Los aceites extensores con un bajo contenido de PAC descritos en dicha patente son MES y aceites nafténicos pesados.

30 Una solución diferente está representada por la sustitución de los aceites minerales por aceites de origen natural, particularmente aceites vegetales.

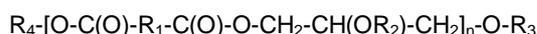
35 En las formulaciones elastoméricas, también es práctica habitual la utilización de materiales de refuerzo, tales como el negro de humo o los materiales "blancos". Dichos materiales blancos, particularmente las sílices, requieren la presencia de agentes de acoplamiento en la formulación para desarrollar mejor su función. Habitualmente, estos agentes de acoplamiento comprenden organosilanos.

40 La presente invención se refiere a composiciones elastoméricas que contienen determinados derivados de aceite vegetal como aceites extensores. De hecho, se ha descubierto, sorprendentemente, que es posible utilizar dichos derivados de aceite vegetal como sustitutos de los aceites extensores convencionales para elastómeros, con lo que se mejoran sustancialmente algunas propiedades mecánicas y se mantienen sustancialmente invariables otras propiedades de las composiciones elastoméricas, a la vez que se obtienen también ventajas significativas desde el punto de vista económico.

45 Algunos derivados de aceite vegetal según la presente invención también pueden hacer que los elastómeros sean compatibles con las sílices, con lo que se reduce o elimina la utilización de agentes de acoplamiento en la formulación.

50 Particularmente, son objeto de la presente invención las composiciones elastoméricas que comprenden, por lo menos, un elastómero y, por lo menos, un derivado de aceite vegetal seleccionado entre uno o más de entre:

55 a. una mezcla de triglicéridos que comprende una o más de las siguientes estructuras oligoméricas:



60 donde

$R_1$  se selecciona entre alquilenos  $C_2-C_{22}$ ,

65  $R_2$  se selecciona entre uno o más de los siguientes grupos, que consisten en residuos de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$  y residuos de ácido monocarboxílico  $C_6-C_{24}$ ,

$R_3$  se selecciona entre uno o más de los siguientes grupos, que consisten en H, residuos de ácido

dicarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> y residuos de ácido monocarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>,

R<sub>4</sub> es un grupo alquilo,

5 n es un número entero mayor o igual a 2,

estando esterificados dichos residuos de ácido dicarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> de R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> con monoalcoholes y presentando dicha mezcla de triglicéridos un peso molecular medio en número (Mn) comprendido entre 800 y 10.000.

10 b. triglicéridos de uno o más ácidos carboxílicos de cadena larga, que incluyen, por lo menos, un ácido carboxílico que contiene grupos hidroxilo adyacentes,

15 c. ésteres de polioles con, por lo menos, un ácido monocarboxílico y, por lo menos, un ácido dicarboxílico, no siendo dichos ésteres triglicéridos.

La presente invención también se refiere a productos vulcanizados obtenidos a partir de dichas composiciones elastoméricas.

20 El término elastómero se refiere tanto a cauchos naturales (NR) como a cauchos sintéticos. Entre los ejemplos de cauchos sintéticos se incluyen cauchos a base de dieno, tales como copolímeros de vinilareno-dieno conjugado (por ejemplo, los SBR o cauchos de estireno/butadieno), polímeros de dieno (por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno), copolímeros de etileno-propileno, particularmente terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM, monómero de etileno/propileno/dieno) y elastómeros termoplásticos, tales como copolímeros de bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), cauchos de nitrilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno (NBR) y cauchos polares de estireno-isopreno-estireno (SIS).

Dicho elastómero puede utilizarse como tal o en una mezcla con otros elastómeros.

30 En una forma de realización preferida de la invención, el elastómero comprende cauchos de polidieno o copolímeros aleatorios de vinilareno-dieno conjugado.

Entre los ejemplos típicos de vinilarenos se incluyen el estireno y compuestos alquilados relacionados. En una forma de realización preferida, el vinilareno es estireno.

35 Los dienos conjugados son 1,3-dienos con entre 4 y 12 átomos de carbono, preferentemente entre 4 y 8 átomos de carbono. Entre los ejemplos de dichos dienos se incluyen el 1,3-butadieno, el isopreno, el 2,3-dimetil-1,3-butadieno, el 1,3-pentadieno (piperileno), el 2-metil-3-etil-1,3-butadieno o el 1,3-octadieno. En una forma de realización preferida, los monómeros de dieno conjugado se seleccionan entre 1,3-butadieno e isopreno y mezclas de los mismos, siendo preferentemente 1,3-butadieno.

40 En la siguiente descripción, se hace referencia al estireno como vinilareno típico y al butadieno como dieno conjugado típico, pero la presente invención no se limita a estos compuestos.

45 El término "copolímero aleatorio de estireno-butadieno" se refiere a un copolímero de estireno-butadieno en el que el contenido de estireno en forma de bloques (es decir, secuencias de, por lo menos, 10 unidades de estireno directamente enlazadas entre sí), con respecto al contenido total de estireno, es del 2% o menor, medido mediante el método de descomposición oxidativa descrito por I. M. Kolthoff y otros en J. Polymer Science, vol. 1, página 429 (1946), o, más recientemente, por Viola y otros (Sequence distribution of styrene-butadiene copolymers by ozonolysis, high performance liquid chromatographic and gas chromatographic-mass spectrometric techniques, J. Chromatography A, 117 (1994)).

50 Preferentemente, los copolímeros aleatorios de estireno-butadieno tienen un contenido de estireno comprendido entre el 15% y el 50% en peso, más preferentemente entre el 20% y el 50% en peso.

55 Como es conocido, los 1,3-dienos pueden enlazarse a la cadena polimérica mediante un enlace cis-1,4 (enlace cis), un enlace trans-1,4 (enlace trans), o un enlace 1,2 (unidad de vinilo). En la presente invención, el contenido de unidades de vinilo se define como el cociente entre la cantidad de unidades de vinilo y la suma de los enlaces cis, trans y vinilo. Preferentemente, el contenido de unidades de vinilo de la parte diénica del copolímero aleatorio de estireno-butadieno está comprendido entre el 10% y el 80%. El contenido de unidades de vinilo puede estar uniformemente distribuido a lo largo de la cadena polimérica o puede aumentar o disminuir a lo largo de la propia cadena.

60 El copolímero elastomérico aleatorio de estireno-butadieno puede obtenerse por dos procesos diferentes: en solución o como emulsión.

65 Por lo que respecta a los procesos en solución, preferentemente se llevan a cabo por polimerización aniónica iniciada por alquilo de litio en disolventes hidrocarbonados. En este caso, el peso molecular medio en peso (Mw),

medido por cromatografía de exclusión, está comprendido entre 50.000 y 1.000.000. El índice de dispersión (Mw/Mn) está comprendido entre 1 y 10. Preferentemente, Mw está comprendido entre 300.000 y 800.000, y Mw/Mn está comprendido entre 1 y 5, más preferentemente entre 1 y 3. Los copolímeros de estireno-butadieno tienen un contenido de estireno comprendido entre el 15% y el 50% en peso, preferentemente entre el 20% y el 45% en peso. Preferentemente, el contenido de unidades de vinilo está comprendido entre el 10% y el 80% en peso, aún más preferentemente entre el 20% y el 70%. La estructura molecular es lineal o ramificada, obteniéndose esta última por reacción de los terminales activos al final de la polimerización con agentes de acoplamiento, tales como tetracloruro de silicio, tetracloruro de estaño u otros agentes de acoplamiento multifuncionales según la técnica conocida. La viscosidad Mooney del polímero no diluido con aceite M<sub>L</sub>(1 + 4) a 100°C está comprendida entre 30 y 200 unidades Mooney (MU), preferentemente entre 50 y 150 MU, mientras que el correspondiente polímero diluido con aceites extensores según la presente invención tiene una viscosidad Mooney a 100°C comprendida dentro del intervalo 30-120 MU.

En cuanto a los procesos en emulsión, se llevan a cabo preferentemente por polimerización por radicales. En este caso, se obtiene una estructura ramificada debido a las reacciones de transferencia de cadena molecular durante la etapa de propagación. Preferentemente, la cantidad de estireno está comprendida entre el 20% y el 50% en peso, mientras que la cantidad de unidades de vinilo está comprendida entre el 15% y el 25%, dependiendo de la temperatura durante la reacción de síntesis. El polímero diluido con aceites extensores según la presente invención tiene una viscosidad Mooney a 100°C comprendida dentro del intervalo 30-120.

Los derivados de aceite vegetal según la presente invención están caracterizados por un peso molecular relativamente bajo. Preferentemente, el peso molecular medio es menor de 10.000 g/mol. Dichos derivados de aceite vegetal también se caracterizan por una elevada estabilidad a la oxidación térmica y una elevada estabilidad a la hidrólisis.

Haciendo referencia al grupo a) de derivados de aceite vegetal según la presente invención, resulta preferente que R<sub>1</sub> sea un alquileo C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>, siendo particularmente preferente un alquileo C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> y/o C<sub>11</sub>. Los dos o más R<sub>1</sub> presentes en la estructura pueden ser diferentes entre sí.

R<sub>2</sub> representa residuos de ácido dicarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> o residuos de ácido monocarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, o una mezcla de los mismos. Los dos o más R<sub>2</sub> presentes en la estructura pueden ser diferentes entre sí.

R<sub>3</sub> representa un residuo de ácido dicarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> o un residuo de ácido monocarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>.

Cuando R<sub>2</sub> y/o R<sub>3</sub> representan residuos de ácido dicarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, los grupos ácidos libres de los residuos de ácido dicarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> están esterificados con monoalcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineales o ramificados.

Son particularmente preferidos los alcoholes de cadena corta, tales como el alcohol metílico, el alcohol etílico, el alcohol propílico y el alcohol butílico. Son particularmente ventajosos el alcohol etílico y el alcohol butílico.

Preferentemente, R<sub>4</sub> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado, más preferentemente un grupo alquilo C<sub>2</sub> o C<sub>4</sub>.

En el grupo a) de derivados de aceite vegetal, el término ácidos dicarboxílicos C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> se refiere a diácidos alifáticos, preferentemente de tipo alfa-omega. Son particularmente preferidos el ácido subérico, el ácido azelaico y el ácido brásílico, y sus mezclas.

En el grupo a) de derivados de aceite vegetal, el término ácidos monocarboxílicos C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> se refiere a monoácidos que pueden tener una o más insaturaciones a lo largo de la cadena y que están no sustituidos o sustituidos.

Los ácidos monocarboxílicos no sustituidos preferidos son los monoácidos con una longitud de cadena de C<sub>9-24</sub>, siendo particularmente preferidos los ácidos palmítico, esteárico, oleico, aráquico, behénico y lignocérico.

Haciendo referencia a los ácidos monocarboxílicos sustituidos, resultan preferidos los ácidos monocarboxílicos de cadena larga con uno o más grupos ceto o grupos hidroxilo en una posición no terminal, y entre éstos son particularmente preferidos los ácidos carboxílicos C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> que contienen, por lo menos, un grupo cetona o los hidroxiácidos C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> que contienen, por lo menos, un grupo hidroxilo secundario. Entre los ejemplos de ácidos monocarboxílicos sustituidos preferidos se incluyen el ácido 9-hidroxiesteárico, el ácido 9-cetoesteárico, el ácido 10-cetoesteárico y el ácido 10-hidroxiesteárico.

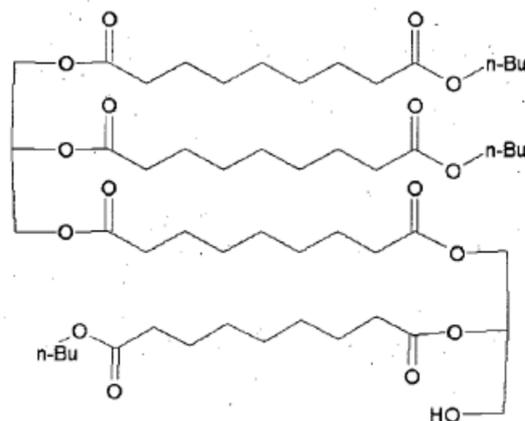
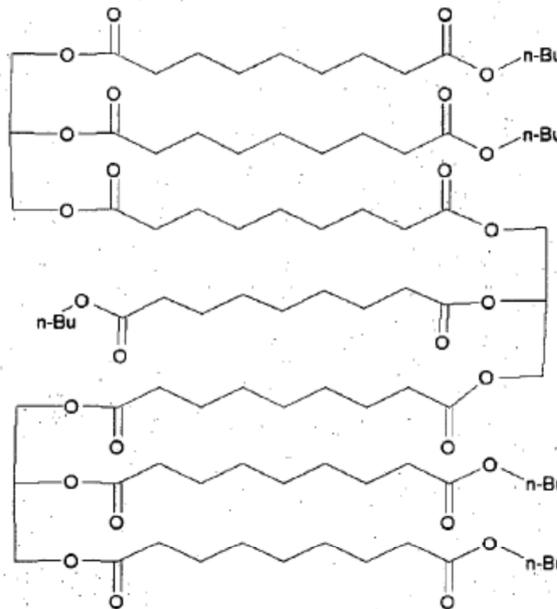
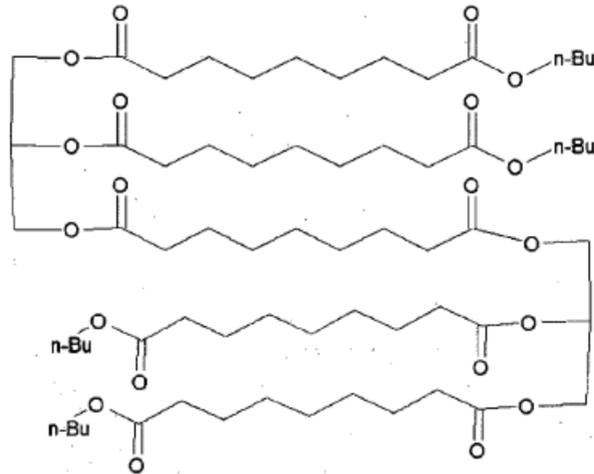
Dichos ácidos monocarboxílicos sustituidos pueden tener dos grupos hidroxilo adyacentes o un grupo hidroxilo adyacente a un grupo ceto. Si están presentes dos grupos hidroxilo adyacentes, son preferentes los ácidos dihidroxipalmítico, dihidroxiesteárico, dihidroxioleico, dihidroxiaráquico y dihidroxibehénico. El ácido 9,10-dihidroxiesteárico es particularmente preferente.

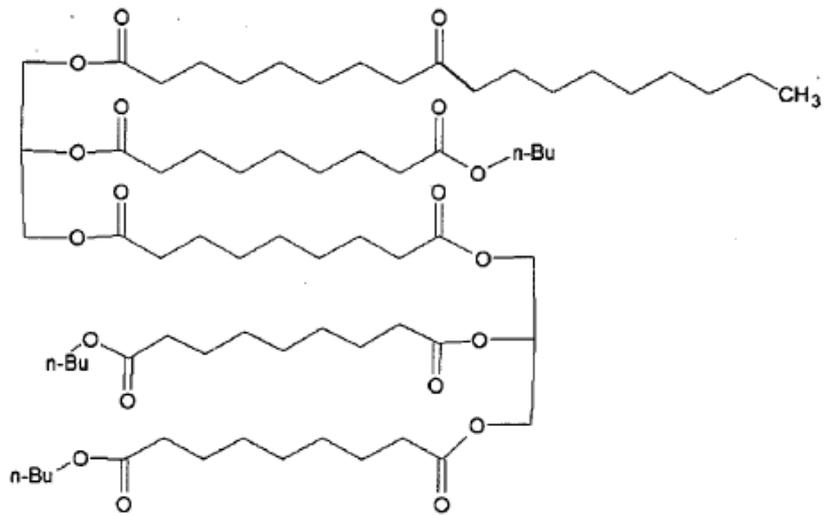
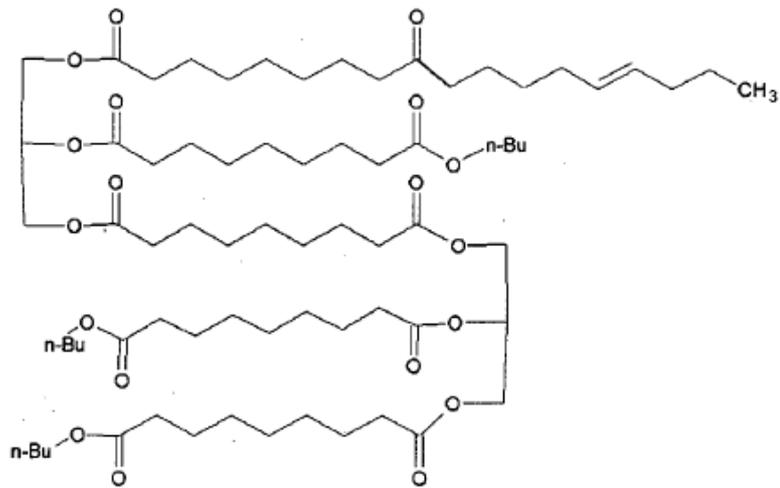
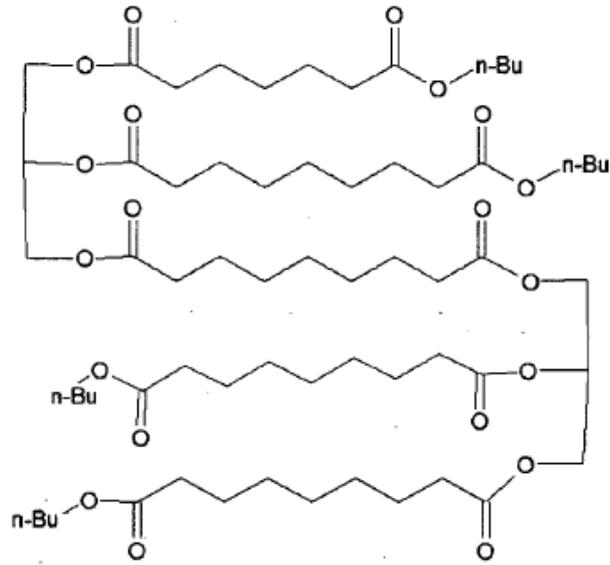
Ventajosamente, el grupo a) de derivados de aceite vegetal son ésteres de dímero o trímero de triglicéridos con un número de unidades repetitivas (n) igual a 2 o igual a 3.

Son particularmente preferidos los ésteres de dímeros y trímeros de triglicéridos que contienen residuos de ácido dicarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>.

Los ejemplos de ésteres de dímero y trímero preferentes están representados por las siguientes estructuras:

5





Otros ejemplos de estructuras oligoméricas tienen  $R_1 =$  alquileo  $C_7$ ,  $R_4 =$  alquilo  $C_4$  y  $n = 2$ , y  $R_2$  y  $R_3$  se seleccionan independientemente entre los siguientes grupos:

- 5 -  $C(O)-(CH_2)_{6-10}-COOBu$
- $C(O)-(CH_2)_{16}-COOBu$
- $C(O)-(CH_2)_{6-10}CH_3$
- 10 -  $C(O)-(CH_2)_{16}-CH_3$
- $C(O)-(CH_2)_{8-9}-CO-(CH_2)_{7-8}-CH_3$
- 15 -  $C(O)-(CH_2)_6-CO-(CH_2)_7-CH=CH-CH_3$ .

El grupo a) de derivados de aceite vegetal puede contener triglicéridos monoméricos que contienen, por lo menos, un residuo de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$ . Son particularmente preferidos los triglicéridos monoméricos que contienen dos residuos de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$ , siendo dichos ácidos dicarboxílicos iguales o diferentes. También son preferidos los triglicéridos monoméricos que contienen, por lo menos, un residuo de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$  y, por lo menos, un residuo de ácido monocarboxílico  $C_6-C_{24}$  con, por lo menos, un grupo ceto y/o, por lo menos, un grupo hidroxilo.

Preferentemente, el grupo a) de derivados de aceite vegetal contiene además oligogliceroles, tales como diglicerol y triglicerol, y sus ésteres con ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos. Son preferidos los ésteres de digliceroles y trigliceroles que comprenden uno o más ácidos dicarboxílicos  $C_6-C_{24}$ . También son preferidos los ésteres de digliceroles y trigliceroles que comprenden, por lo menos, un ácido monocarboxílico saturado o insaturado que contiene uno o más grupos hidroxilo y/o un grupo ceto. La mezcla de triglicéridos que comprenden una o más estructuras oligoméricas del grupo a) de derivados de aceite vegetal tiene preferentemente un  $M_n$  comprendido entre 800 y 10.000 Da, una viscosidad cinemática a  $100^\circ C$  comprendida entre 5 y 400 cSt y una  $T_g$  comprendida entre  $-85^\circ C$  y  $-40^\circ C$ , preferentemente entre  $-80^\circ C$  y  $-50^\circ C$  y más preferentemente entre  $-78^\circ C$  y  $-60^\circ C$ .

El peso molecular medio en número ( $M_n$ ) se determina mediante análisis por GPC tras una calibración con patrones de poliestireno.

35 La viscosidad cinemática se calcula como el cociente entre la viscosidad dinámica (medida con un viscosímetro de rotación HAAKE VT 500 equipado con un rotor MV1 a  $100^\circ C$ ) y la densidad.

La  $T_g$  se determina mediante calorimetría diferencial de barrido, con un solo ciclo de  $-100^\circ C$  a  $30^\circ C$  a una velocidad de calentamiento de  $20^\circ C/min$ .

40 Preferentemente, dicha mezcla de triglicéridos tiene una densidad, determinada pesando 100 ml de la misma a  $100^\circ C$ , comprendida entre 0,90 y  $1,05 \text{ g/cm}^3$  ( $T = 100^\circ C$ ).

45 Ventajosamente, el índice de acidez de dicha mezcla es menor de 50, preferentemente menor de 10 y más preferentemente menor de 5 mg KOH/g. El índice de acidez se refiere a la cantidad de KOH, expresada en mg, necesaria para neutralizar la acidez de 1 g de sustancia. La determinación se lleva a cabo según la norma ASTM D974-07 en presencia de fenoltaleína.

50 El grado de insaturación de dicha mezcla, expresada por el índice de  $I_2$  y determinada por valoración según el método de Wijs, está comprendido preferentemente entre 0 y  $140 \text{ g } I_2/100 \text{ g}$ .

55 El índice de saponificación de la mezcla de triglicéridos, que es la cantidad de KOH, expresada en mg, que se consume en la saponificación de 1 gramo de sustancia, está comprendida preferentemente entre 150 y 500 mg KOH/g. Se determina por valoración del KOH residual con HCl en presencia de fenoltaleína tras una saponificación a reflujo durante 60 minutos.

Preferentemente, el índice de hidroxilo de la mezcla de triglicéridos está comprendido entre 10 y 100 mg KOH/g.

60 La mezcla de triglicéridos es insoluble en agua hirviendo. Sin embargo, dicha mezcla es completamente soluble en éter dietílico, alcohol etílico, acetona y cloroformo a temperatura ambiente. También se caracteriza por una elevada estabilidad a la hidrólisis.

65 La mezcla de triglicéridos que comprenden una o más estructuras oligoméricas del grupo a) de derivados de aceite vegetal se puede preparar tal como se describe en la solicitud de patente italiana MI2010A002324 y en la solicitud de patente internacional titulada "Complex oligomeric structures" (PCT/EP2011/073492), que reivindican su prioridad.

Haciendo referencia al grupo b) de derivados de aceite vegetal según la presente invención (triglicéridos de uno o más ácidos carboxílicos de cadena larga, por lo menos uno de cuyos ácidos carboxílicos contiene grupos hidroxilo adyacentes), es particularmente preferido el producto de la oxidación parcial o total de los aceites vegetales con  $H_2O_2$ . A título de ejemplo, se consideran los derivados obtenidos de acuerdo con los procesos descritos en las solicitudes de patente WO/2008138892 y MI2009A002360. Tienen especial interés los derivados de girasol y, en particular, del aceite de girasol con un contenido de ácido oleico alto (HOSO).

Haciendo referencia al grupo c) de derivados de aceite vegetal según la presente invención (ésteres no triglicéridos de polioles con, por lo menos, un ácido monocarboxílico y, por lo menos, un ácido dicarboxílico), los polioles se refieren a alcoholes que contienen, por lo menos, dos grupos hidroxilo. Son particularmente preferidos polioles tales como neopentilglicol, trimetilolpropano y pentaeritritol, y, en cualquier caso, polioles que contienen únicamente grupos hidroxilo primarios. Ventajosamente, dichos ésteres contienen ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos, preferentemente en proporciones comprendidas entre 2:1 y 10:1. Preferentemente, los ácidos monocarboxílicos tienen cadenas  $C_8-C_{24}$ ; los ácidos dicarboxílicos tienen cadenas  $C_6-C_{24}$ .

Los derivados de aceite vegetal según la presente invención pueden utilizarse como aceites extensores para elastómeros como tales o mezclados con aceites minerales y/o naturales. Preferentemente, dichas mezclas contienen el 15-45% en peso de derivados de aceite vegetal. El aceite mineral presente en la mezcla puede ser de tipo parafínico, nafténico o aromático, y mezclas relacionadas. Entre los ejemplos de aceites minerales se incluyen DAE, TDAE, MES y RAE (extracto aromático residual). El término aceites naturales se refiere a todos los aceites no derivados del petróleo, de origen animal (por ejemplo, el aceite de ballena y el aceite de pescado) y de origen vegetal.

Entre los aceites naturales, son preferidos los aceites vegetales tales como aceites de cacahuete, aceites de brasicáceas, aceites de cáñamo, aceites de cártamo, aceites de coco, aceites de girasol con diversos contenidos oleicos, aceites de jatrofas, aceites de linaza, aceites de oliva, aceites de macadamia, aceites de mahua, aceites de neem, aceites de palma, aceites de amapola, aceites de *Pongamia*, aceites de ricino, aceite de arroz, aceites de semillas del caucho (*Hevea brasiliensis*), aceites de semillas de maíz, aceites de mostaza, aceites de sésamo y aceites de pepita de uva.

Los aceites extensores pueden estar presentes en la composición elastomérica en una cantidad comprendida entre 5 y 75 partes de aceite por 100 partes de caucho, preferentemente entre 7 y 50 partes, y aún más preferentemente entre 10 y 40 partes de aceite por 100 partes de caucho.

Según una forma de realización de la presente invención, el aceite extensor se añade durante la preparación industrial del elastómero. Por ejemplo, en el caso de los copolímeros elastoméricos obtenidos por polimerización aniónica en solución, el aceite extensor se puede suministrar a la solución polimérica, preferentemente seguido por aditivos, tales como antioxidantes. Ventajosamente, al final de la polimerización aniónica en solución, el disolvente se elimina por vapor en un baño de vapor con agitación y calor. Ventajosamente, en el caso de los copolímeros elastoméricos obtenidos mediante polimerización por radicales, los aceites extensores pueden suministrarse a la emulsión en agua, preferentemente seguidos por aditivos, como es habitual, y por la eliminación del disolvente tras la coagulación provocada por la adición de ácido sulfúrico. A continuación, el caucho se seca utilizando una prensa mecánica u hornos de secado y, finalmente, se forman fardos con el mismo.

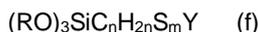
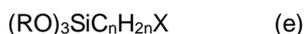
Según otra forma de realización, el aceite extensor se añade durante la etapa de composición. Además del aceite extensor, pueden añadirse al elastómero, tal como se conoce en la técnica, cargas, agentes de vulcanización (por ejemplo, azufre) y aceleradores, activadores y retardantes de vulcanización, ácidos orgánicos, antioxidantes, materiales de refuerzo, coadyuvantes de procesamiento y otros aditivos. Entre los ejemplos de cargas incluidos en la composición elastomérica a la que hace referencia la presente invención se incluyen caolín, baritas, carbonato de calcio, arcilla, talco, hidróxido de aluminio, tierra de diatomeas, sulfato de aluminio, sulfato de bario y carbonatos de magnesio, hierro y plomo. Entre los ejemplos de materiales de refuerzo se incluyen negro de humo, sílices, carbonato de calcio activado o compuestos orgánicos, tales como resinas con un alto contenido de estireno y resinas de fenol-formaldehído. También pueden utilizarse como cargas biocargas de fuentes renovables, tales como los complejos a base de almidón descritos en la patente EP 1 127 089 B1.

Con respecto al negro de humo, el negro de humo normal utilizado para reforzar elastómeros puede utilizarse en una cantidad comprendida entre 10 y 150 phr, preferentemente entre 10 y 100 phr, aún más preferentemente entre 15 y 80 phr. En una forma de realización preferida, el negro de humo tiene una superficie específica, determinada por absorción de nitrógeno, comprendida entre 40 y 200  $m^2/g$ , y un índice de absorción de DBP (ftalato de dibutilo), determinado según la norma ASTM-D-2414, comprendido entre 70 y 180 ml/100 g. El negro de humo se encuentra preferentemente en forma de pequeñas partículas con una buena capacidad de absorción de aceite. Aún más preferentemente, se utiliza un negro de humo en el que se han introducido grupos -OH en la superficie, ya que estos grupos son reactivos con los agentes de acoplamiento de tipo organosilano.

Puede utilizarse cualquier tipo de sílice, por ejemplo, sílice anhídrica obtenida por precipitación a partir de silicato de

sodio, con un tamaño comprendido entre 20 y 80 nm y un área superficial de 35-250 m<sup>2</sup>/g. Habitualmente, la cantidad de sílice está comprendida entre 10 y 150 phr, preferentemente entre 15 y 120 phr.

Si se utilizan sílices, se añaden agentes de acoplamiento comunes, que típicamente comprenden organosilanos, a las composiciones elastoméricas según la presente invención. Un organosilano típico es un trialcóxisilano o dialcoxisilano funcionalizado. En una forma de realización preferida, el organosilano presenta una de las tres fórmulas generales (d, e, f) indicadas a continuación:



en las que R representa un grupo alquilo con entre 1 y 4 átomos de carbono y los tres grupos R son iguales o diferentes; "n" representa un número entero comprendido entre 1 y 6, "m" representa un número entero comprendido entre 1 y 6;

X representa un grupo mercaptano, un grupo amino, un grupo vinilo, un grupo nitroso, un grupo imido, un átomo de cloro o un grupo epoxi;

Y representa un grupo ciano, un grupo N,N-dimetiltiocarbamoilo, un grupo mercaptobenzotriazol o un grupo metacrilato.

Son preferidos los organosilanos que presentan por lo menos un átomo de azufre, por su reactividad con el caucho en la fase de vulcanización. En particular, son preferidos los organosilanos seleccionados entre tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo);  $\gamma$ -mercaptopropilmetoxisilano, 3-tiocianatopropiltriétoxosilano; tetrasulfuro de trimetoxisililpropilmercaptobenzotriazol. Habitualmente, el agente de acoplamiento se utiliza en una cantidad de hasta 20 phr.

Cabe señalar que la sílice y el agente de acoplamiento pueden sustituirse por un compuesto derivado de la reacción del silano con la sílice. Dicho de otro modo, la composición elastomérica según la presente invención puede contener, en sustitución parcial o total de la sílice y el silano, el producto de reacción entre el silano y la sílice.

Los agentes de acoplamiento tienen la función de estabilizar un enlace de naturaleza química o física entre el elastómero y el material de refuerzo, con lo que favorecen la dispersión de este último y aseguran buenas propiedades mecánicas de las composiciones elastoméricas.

Sorprendentemente, se ha descubierto que las composiciones elastoméricas según la presente invención que contienen el derivado (c) como aceite extensor y reforzadas con sílice mantienen buenas propiedades mecánicas incluso en ausencia de los agentes de acoplamiento habituales. Esto permite evitar los costes asociados a los silanos y hace que la utilización de derivados de aceite vegetal según la presente invención en las composiciones elastoméricas sea aún más ventajosa.

En cuanto a los agentes de vulcanización, son azufre o un compuesto que contiene azufre. Los típicos compuestos que contienen azufre son el monoclóruo de azufre, el dicloruro de azufre, un disulfuro, un polisulfuro. El compuesto de vulcanización preferente es el azufre. La cantidad de agente de vulcanización está comprendida entre 0,1 y 10 phr. Junto con el agente de vulcanización, también pueden utilizarse un acelerador de la vulcanización, un activador y un agente de reticulación. Entre los aceleradores de vulcanización se incluyen derivados de guanidina, aminoaldehídos, amoniaco-aldehídos, derivados de tiazol, compuestos amidosulfeno, tioureas, tiourama, ditiocarbamatos, xantatos. Son activadores típicos el óxido de zinc y el ácido esteárico.

Entre los ejemplos típicos de agentes de reticulación se incluyen derivados de oxima, derivados nitrosos, poliaminas, además de un iniciador de radicales, tal como un peróxido orgánico o un azoderivado.

Entre los ejemplos de antioxidantes o agentes antienviejecimiento se incluyen derivados de aminas, tales como difenilamina y p-fenilendiamina, derivados de quinolina e hidroquinona, monofenoles, difenoles, tiobisfenoles, fenoles impedidos, ésteres de ácido fosfórico. Estos compuestos, y mezclas relacionadas, pueden utilizarse en una cantidad comprendida entre 0,001 y 10 partes en peso por 100 partes de material elastomérico.

A continuación, la composición elastomérica según la presente invención puede mezclarse, moldearse y vulcanizarse según los métodos conocidos.

La composición elastomérica que contiene derivados de aceite vegetal según la presente invención tiene aplicación, particularmente, en la fabricación de neumáticos.

En este sentido, una forma de realización particularmente preferida de la presente invención se refiere a una composición elastomérica en bruto que comprende:

(A1) del 30% al 100% en peso de un copolímero elastomérico aleatorio de vinilareno-dieno conjugado;

(A2) del 0% al 70% en peso, preferentemente del 0% al 40% en peso, de uno o más cauchos de dieno,

siendo la cantidad total de elastómeros (A1) + (A2) igual a 100, y

(B) de 10 a 150 phr, preferentemente de 15 a 120 phr, de sílice o negro de humo, o mezclas de los mismos;

(C) de 10 a 100 phr, preferentemente de 20 a 60 phr, de un derivado de aceite vegetal según la presente invención o sus mezclas con otros aceites minerales y/o naturales;

(D) de 0,1 a 20 phr de un agente de acoplamiento a base de silano;

(E) de 0,1 a 10 phr de un agente de vulcanización.

En cuanto a (A1), se puede obtener por polimerización aniónica iniciada por alquilos de litio en disolventes hidrocarbonados o mediante polimerización por radicales en emulsión. Ventajosamente, los copolímeros elastoméricos aleatorios de vinilareno-dieno conjugado son copolímeros de estireno-butadieno.

El componente (A2), es decir, el caucho de dieno, es un elastómero seleccionado dentro del grupo que comprende caucho natural, polibutadieno, poliisopreno, copolímero de estireno-butadieno, copolímero de estireno-isopreno, copolímero de isopreno-butadieno. Si se utiliza polibutadieno como componente (A2), preferentemente se selecciona entre cis-1,4-polibutadieno y polibutadieno con un alto contenido de vinilo (contenido de vinilo entre el 40% y el 90%) y mezclas relacionadas. Cuando el componente (A2) es poliisopreno, preferentemente es un cis-1,4-poliisopreno con un porcentaje de cis-1,4 mayor del 90% en peso. El componente A2 también puede consistir en mezclas en cualquier proporción de poliisopreno sintético o caucho natural con polibutadieno con un alto contenido (> 90%) de unidades 1,4-cis. Preferentemente, el componente (C) pertenece al grupo a) de derivados de aceite vegetal según la presente invención (mezcla de triglicéridos que comprenden estructuras oligoméricas).

La composición elastomérica en bruto anterior puede prepararse mezclando los componentes (A) - (E) y los agentes de formulación, utilizando el equipo típico utilizado para el mezclado de compuestos elastoméricos, por ejemplo mezcladores de rodillos, un mezclador interno de Banbury o extrusoras. A continuación, la mezcla se moldea y se vulcaniza. El mezclado de los ingredientes se puede llevar a cabo en una sola etapa o en varias. En este último caso, un primer método consiste en mezclar, en primer lugar, los componentes elastoméricos (A1) y (A2), que opcionalmente contienen ya el aceite extensor (C), la sílice y/o el negro de humo (B) y el agente de acoplamiento (D) y otros aditivos en un mezclador interno de tipo Banbury y, posteriormente, el agente de vulcanización (E) y los aceleradores en un mezclador de rodillos. En otro método, en primer lugar se mezclan la sílice y el agente de acoplamiento y se hacen reaccionar, a continuación se mezcla el producto de esta reacción con los elastómeros (A1) y (A2) y, finalmente, con el agente de vulcanización.

La presente invención también comprende, en general, compuestos de caucho (es decir, productos vulcanizados) preparados a partir de las composiciones elastoméricas dadas a conocer anteriormente.

Los productos vulcanizados según la presente invención, particularmente los que contienen copolímeros elastoméricos aleatorios de vinilareno-dieno conjugado y polidieno con un alto contenido de unidades cis, parecen particularmente adecuados como banda de rodadura de neumáticos, especialmente para automóviles, debido a su excelente adherencia a superficies húmedas o sobre hielo, a la vez que presentan una baja resistencia a la rodadura. Dado que, generalmente, las propiedades de agarre en superficie mojada (o propiedades de sellado en condiciones malas de agarre) se consiguen en detrimento de la resistencia a la rodadura, este hecho representa una ventaja inesperada.

Por ejemplo, se sabe que un aumento de la fracción de estireno de los copolímeros provoca un aumento de la histéresis del caucho, lo que provoca un aumento de la adherencia, pero también un empeoramiento de las propiedades de resistencia a la rodadura.

Sorprendentemente, se ha descubierto que las composiciones elastoméricas que comprenden copolímeros aleatorios de estireno-butadieno, particularmente los que tienen un alto contenido de estireno, y un derivado de aceite vegetal como aceite extensor según la presente invención, permiten obtener productos vulcanizados con mejores propiedades de agarre en superficie mojada y un índice de resistencia a la rodadura reducido en comparación con una composición elastomérica que contiene aceites extensores tradicionales.

A continuación, se describen las composiciones elastoméricas según la presente invención mediante ejemplos no limitativos. Los ejemplos que se detallan a continuación pretenden subrayar los beneficios derivados de la utilización

de derivados de aceite vegetal según la presente invención.

## Ejemplos

### 5 Ejemplos 1-5

Se compararon las propiedades mecánicas dinámicas de composiciones elastoméricas que contenían derivados de aceite vegetal según la presente invención (ejemplos 1-3) con las de composiciones elastoméricas que contenían aceites extensores derivados del petróleo con un contenido bajo de PAC (TDAE, ejemplo 4) y aceites vegetales como tales (ejemplo 5).

El derivado de aceite vegetal utilizado en el ejemplo 1 era un derivado de aceite de girasol perteneciente al grupo a). Para su preparación, se obtuvo una mezcla de triglicéridos que contenían ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido a partir de la fase orgánica tras la hidrólisis de la etapa d) al final del proceso de escisión oxidativa descrito en la solicitud de patente MI2009A002360. Los ácidos carboxílicos libres contenidos en la fase orgánica se evaporaron en un evaporador de película delgada a una presión de 5 mbar, con una temperatura de aceite diatérmico de 270°C y con las siguientes condiciones operativas:

20 Temperatura de la alimentación = 105°C

Temperatura de la fase de vapor = 205°C

Temperatura del residuo de reacción = 250°C

25 Dicha mezcla de triglicéridos, que contenía ácidos carboxílicos saturados con más de una función ácido, se esterificó con alcohol etílico. La reacción de esterificación con alcohol etílico, catalizada por ácido sulfúrico, se llevó a cabo en tolueno calentando la reacción a reflujo y eliminando el agua formada durante la reacción por destilación azeotrópica. El éster se purificó por dilución con éter y sucesivos lavados con agua destilada y solución acuosa de bicarbonato sódico para eliminar el catalizador ácido; a continuación se eliminaron el exceso de etanol y los ésteres etílicos volátiles por evaporación al vacío (presión = 0,1 mbar, temperatura de los vapores entre 60-160°C).

Ejemplo	Aceite extensor
1	Mezcla de triglicéridos que contienen estructuras oligoméricas esterificadas con etanol (derivado a)
2	Triglicérido que contiene el 80% de ácido 9,10 dihidroxiesteárico (derivado b)
3	Tetrapelargonato de bis[di(hidroximetil)-2,2-butanol-1]azelato (derivado c)
Comparativo 4	TDAE
Comparativo 5	Aceite de girasol HOSO (82% de ácido oleico, 10% de ácido linoleico, 4,5% de ácido palmítico, 3,5% de ácido esteárico)

35 Se prepararon cinco composiciones elastoméricas idénticas que contenían SBR como elastómero de base. Estas composiciones se diferenciaban únicamente en el compuesto utilizado como aceite extensor (tabla 1).

La tabla 2 muestra las cantidades en peso en las composiciones elastoméricas que contenían los aceites extensores de la tabla 1, y especifica las cantidades de los ingredientes individuales con respecto a cien partes de caucho (phr).

Material	phr
SBR 1502	100,0
Sílice precipitada (Zeosil 1165 MP)	60,0
Aceite extensor	17,0
Silano (TESPT)	4,8
Conservante (TMQ)	1,5
Activador (ZnO)	2,6
Vulcanizadores (azufre, MBTS, TBBS)	3,8

40 Los componentes se dispersaron en el caucho utilizando un mezclador de Banbury de Farrel Pomini modelo PL04. Tras cargar el caucho, se inició una etapa de 30 s de masticación a una temperatura de 125°C y a una velocidad de 60 rpm.

45 En primer lugar, se añadieron 1/3 de la sílice y 1/3 del aceite extensor y se mezcló durante 30 s, y luego se añadieron 1/3 de la sílice, 1/3 de aceite y el silano y se mezcló otros 30 s. El resto de la sílice, el aceite y el conservante se añadieron sucesivamente al mezclador y se mezcló durante 30 s más.

A continuación, el mezclado se prosiguió durante un tiempo máximo de 7 minutos, deteniéndose el proceso, en cualquier caso, a 160°C.

5 La mezcla se descargó, se enfrió y se volvió a cargar en el mezclador a una temperatura de 140°C, y se prosiguió el mezclado a 60 rpm durante un tiempo máximo de 10 minutos, deteniéndose el proceso, en cualquier caso, a 160°C.

La mezcla se descargó y se dejó enfriar, y luego se volvió a colocar en el mezclador a 55°C. Se añadieron el activador y los vulcanizadores y se mezcló durante 2 minutos a 60 rpm.

10 La mezcla obtenida se vulcanizó en una prensa a 160°C durante 10 minutos para preparar las muestras de ensayo para la caracterización mecánica.

15 En particular, se realizaron ensayos de tracción para medir la resistencia a la rotura por tracción ( $\sigma_b$ ), el alargamiento correspondiente a la resistencia a la rotura por tracción ( $\epsilon_b$ ) y el módulo de elasticidad con respecto a un alargamiento del 200% ( $E_{200\%}$ ) según la norma ASTM D412. También se evaluó el rebote según la norma ASTM D7121 y la dureza Shore A según la norma ASTM D2240.

20 Como puede observarse a partir de los datos recogidos en la tabla 3, todas las composiciones elastoméricas exhiben propiedades de rebote y dureza Shore sustancialmente comparables, mientras que las composiciones elastoméricas según la presente invención (ejemplos 1, 2 y 3) tienen una resistencia a la rotura por tracción y un módulo de elasticidad mejores que las composiciones de referencia, que contienen TDAE y HOSO como aceite extensor (ejemplos comparativos 4 y 5).

Ejemplos	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	$E_{(200\%)}$ (MPa)	Resiliencia de rebote (%)	Shore A
1	12,2	374	2,7	36,2	38
2	13,5	391	2,7	36,1	62
3	15	330	3,4	36,1	39
Comparativo 4	8,0	388	1,7	36,1	43
Comparativo 5	10,5	433	1,5	36,0	30

25 Este hecho indica un mejor grado de vulcanización asociado con un aumento de la compatibilidad entre el aceite extensor según la presente invención y el caucho. Esto permite utilizar cantidades elevadas de aceite extensor en la mezcla. La extensión del volumen permite reducir los costes asociados con la producción de mezclas, pero también permite variar las propiedades en función de las necesidades de las aplicaciones específicas.

30 Las mezclas obtenidas de este modo son particularmente adecuadas para la fabricación de bandas de rodadura de neumáticos.

### Ejemplos 6-8

35 Se prepararon dos composiciones elastoméricas que contenían un derivado (c) según la presente invención en presencia y en ausencia de silano (ejemplos 6 y 7, respectivamente), y se compararon con una composición elastomérica que contenía un aceite extensor convencional, preparada sin silano (ejemplo 8 comparativo).

40 Las mezclas, en las proporciones indicadas en la tabla 2, se prepararon mediante el proceso indicado en los ejemplos anteriores.

Las composiciones de los ejemplos 6 y 7 contenían el derivado (c) según la presente invención en una mezcla con aceite mineral TDAE. Las proporciones en peso correspondientes se indican en la tabla 4.

45 En el ejemplo 8 comparativo se utilizó únicamente TDAE como aceite extensor; por consiguiente, la composición elastomérica del ejemplo 8, sin silano, se puede comparar con la del ejemplo 4, preparada con silano.

Ejemplo	Aceite extensor	Silano
6	72% de TDAE 28% de tetrapelargonato de bis[di-hidroximetil]-2,2-butanol-1]azelato	Sí
7	72% de TDAE 28% de tetrapelargonato de bis[di-hidroximetil]-2,2-butanol-1]azelato	No
Comparativo 8	100% de TDAE	No

Cada una de las composiciones se vulcanizó y se moldeó, obteniéndose muestras de ensayo según el procedimiento descrito para los ejemplos 1-5.

- 5 A continuación, se compararon las propiedades mecánicas dinámicas de estas composiciones elastoméricas en presencia y en ausencia de silano con un agente de acoplamiento.

Ejemplos	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	$E_{(200\%)}$ (MPa)	Shore A
6 (silano)	8,5	346	2,1	45
7 (sin silano)	8,1	561	1,7	51
Comparativo 4 (silano)	8,0	388	1,7	43
Comparativo 8 (sin silano)	3,0	286	1,2	38

- 10 Analizando los datos de la tabla 5, se observa que la composición elastomérica según la presente invención, que contiene un derivado de tipo (c) y se prepara en ausencia de silano (ejemplo 7), mantiene las propiedades mecánicas sustancialmente invariables con respecto a una composición idéntica preparada en presencia de silano (ejemplo 6).

- 15 La composición comparativa preparada con TDAE en ausencia de silano (ejemplo 8), en cambio, tiene una resistencia a la rotura por tracción y un módulo de elasticidad claramente peores que los del ejemplo 4, que contiene silano.

- 20 Esto indica que el aceite extensor según la presente invención tiene un efecto compatibilizante con respecto al material de de carga de refuerzo. Por consiguiente, la composición elastomérica resultante no requiere la adición de agentes de acoplamiento.

### Ejemplos 9-20

- 25 En los siguientes ejemplos, se comparan diferentes composiciones elastoméricas diluidas con aceite particularmente adecuadas para su utilización en la construcción de bandas de rodadura de neumáticos.

- 30 Se han preparado compuestos de caucho con temperaturas de transición vítrea similares (medidas por DMA) a base de diferentes composiciones elastoméricas con el fin de evaluar el rendimiento de la banda de rodadura de neumáticos, haciendo especial referencia a los predictores de agarre en superficie mojada (WG) y resistencia a la rodadura (RR).

Las composiciones elastoméricas utilizadas en la evaluación de dichos compuestos de caucho se han preparado a partir de elastómeros de base con un contenido diferente de vinilo y estireno.

- 35 El derivado de aceite vegetal del grupo a) utilizado como aceite extensor en los siguientes ejemplos según la presente invención se preparó a partir de la misma mezcla de triglicéridos, que contenían ácidos carboxílicos saturados y tenían más de una función ácido, preparada en el ejemplo 1, y se esterificó con alcohol butílico. La reacción de esterificación con alcohol butílico, catalizada por ácido sulfúrico, se llevó a cabo calentando la reacción a reflujo y eliminando el agua formada durante la reacción por destilación azeotrópica. El producto se purificó mediante lavados con agua destilada y solución acuosa de bicarbonato sódico a fin de eliminar el catalizador ácido; a  
40 continuación, se eliminaron el exceso de alcohol butílico y los ésteres butílicos volátiles por evaporación al vacío (presión = 0,1 mbar, temperatura de los vapores 80-190°C).

En los ejemplos descritos a continuación se aplicaron los siguientes métodos de ensayo:

- 45 Determinación del estireno enlazado y de la microestructura de polibutadieno:

- 50 El método se basa en el cálculo de los cocientes entre la intensidad de las bandas atribuibles al estireno y los tres isómeros de butadieno (trans, vinilo y cis); las áreas espectrales utilizadas para la determinación analítica, relativas a los isómeros cis, trans y 1,2 del butadieno, así como al estireno, son: 1.018 y 937  $\text{cm}^{-1}$  para el isómero trans, 934 y 887  $\text{cm}^{-1}$  para el isómero 1,2 (debe corregirse debido a la interferencia del estireno), 840 y 600  $\text{cm}^{-1}$  para el isómero cis y de 715  $\text{cm}^{-1}$  a 680  $\text{cm}^{-1}$  para el estireno. La medición de las absorbancias en los máximos y el conocimiento de los valores del coeficiente de extinción, medidos en polímeros de muestra caracterizados por  $^1\text{H-RMN}$ , permite calcular la cantidad de las diferentes estructuras de butadieno y la cantidad de estireno mediante la ley de Beer-

Lambert.

Determinación de la distribución de masa molecular (MWD) (limitada a polímeros obtenidos por polimerización aniónica en solución):

5 La determinación de la distribución de masa molecular se lleva a cabo por cromatografía de permeación en gel (GPC), también conocida como cromatografía de exclusión, realizada haciendo pasar una solución en THF del polímero objeto del análisis por una serie de columnas que contienen una fase sólida consistente en poliestireno reticulado con poros de diferentes tamaños.

10 Configuración instrumental:

Cromatógrafo Agilent 1100

15 Disolvente THF

Temperatura 25°C

20 Columnas de gel PL 10<sup>5</sup>-10<sup>5</sup>-10<sup>4</sup>-10<sup>3</sup>

Detector IR Agilent 1100

La determinación de la masa molecular se lleva a cabo de acuerdo con el método de calibración universal, utilizando los siguientes valores de k y  $\alpha$  en función de la cantidad de estireno:

25	Estireno = 25%	k = 0,000389	$\alpha$ = 0,693
	Estireno = 30%	k = 0,000368	$\alpha$ = 0,693
	Estireno = 40%	k = 0,000338	$\alpha$ = 0,693

Determinación de la presencia de secuencias y bloques de poliestireno (limitada a polímeros en solución):

30 El método comprende una degradación química de copolímeros de estireno/butadieno por ozonólisis de los dobles enlaces del butadieno, seguida de reducción y elución en HPLC de los oligómeros producidos, a fin de obtener una evaluación cuantitativa de la distribución de las unidades de estireno en los SBR aleatorios y parcialmente aleatorios. La posibilidad de tener un detector doble de UV-MS permite efectuar la determinación cuantitativa como % de área a partir del diagrama de UV y, simultáneamente, un control de los pesos moleculares de las especies eluidas.

35 Determinación de la viscosidad Mooney:

La determinación de la viscosidad Mooney ( $M_L$ ) se llevó a cabo a 100°C con un rotor L y tiempos (1 + 4), de acuerdo con la norma ASTM D1646.

40 Determinación de las propiedades de tracción (límite de alargamiento, alargamiento a la rotura, módulos):

Según la norma ASTM D 412, tal como se ha descrito anteriormente.

45 Determinación de la Tg y los predictores de banda de rodadura de neumático (práctica comúnmente aceptada):

La temperatura de transición vítrea (Tg) se midió por análisis mecánico dinámico (DMA). La Tg se define como la temperatura correspondiente al máximo de la curva del factor de amortiguación ( $\tan \delta$ ) en función de la temperatura.

50 Se utilizó la  $\tan \delta$ , medida a una temperatura de 60°C, 5% de deformación a una frecuencia de 1 Hz, como predictor de la resistencia a la rodadura ( $\tan \delta$  RR); cuanto mayor es  $\tan \delta$ , mayor es la resistencia a la rodadura. Se utilizó la  $\tan \delta$ , medida a una temperatura de 0°C, 0,1% de deformación a una frecuencia de 0,1 Hz, como predictor del agarre al frenar o en las curvas que presenta la mezcla de la banda de rodadura ( $\tan \delta$  WG); cuanto mayor es  $\tan \delta$ , mejor es el agarre. El método de medición se describe en D. J. Schuring y S. Futamura, Rubber Chem. Technol. 63, 315 (1990).

55 Como es conocido, una  $\tan \delta$  inferior a una temperatura de 60°C resulta deseable para que la banda de rodadura dé lugar a un neumático con una buena resistencia a la rodadura, mientras que una  $\tan \delta$  alta a una temperatura de 0°C resulta deseable para que la banda de rodadura dé lugar a un neumático con una buena tracción sobre mojado.

60 En los ejemplos, los valores de  $\tan \delta$  RR y  $\tan \delta$  WG de los compuestos con aceites extensores tradicionales se normalizaron a un valor de 100 a efectos de llevar a cabo la comparación. Los valores de  $\tan \delta$  RR y  $\tan \delta$  WG de los compuestos que comprenden la composición elastomérica según la presente invención se indicaron con

respecto a los valores normalizados de 100. Por consiguiente, los valores mayores de 100 predicen una mejora del rendimiento, es decir, una  $\tan \delta$  RR menor o una  $\tan \delta$  WG mayor con respecto a los compuestos con aceites extensores tradicionales.

#### 5 Ejemplo 9 comparativo. Preparación de SBR A

Se añadió un 27,5% en peso de un aceite extensor de tipo RAE a un elastómero de base que consistía en un copolímero de estireno-butadieno obtenido por polimerización en emulsión con un contenido de estireno del 23,5%. Se añadieron antioxidantes a la emulsión y, a continuación, la emulsión se coaguló y se secó según la técnica conocida. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 45.

#### 15 Ejemplo 10. Preparación de SBR B

Se añadió un 27,5% en peso del aceite extensor del grupo a de derivados de aceite vegetal según la presente invención a un elastómero de base que consistía en un copolímero de estireno-butadieno obtenido por polimerización en emulsión con un contenido de estireno del 40%. Se añadieron antioxidantes a la emulsión y, a continuación, la emulsión se coaguló y se secó según la técnica conocida. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 44.

#### 20 Ejemplo 11. Preparación de SBR C

Se añadió un 27,5% en peso de un aceite extensor a un elastómero de base que consistía en un copolímero de estireno-butadieno obtenido por polimerización en emulsión con un contenido de estireno del 23,5%. El aceite extensor consistía en un 75% de aceite mineral de tipo RAE, y el 25% restante era un derivado de aceite vegetal perteneciente al grupo a según la presente invención. Se añadieron antioxidantes a la emulsión y, a continuación, la emulsión se coaguló y se secó según la técnica conocida. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 42.

#### 25 Ejemplo 12 comparativo. Preparación de SBR D

Se añadió un 27,5% en peso de un aceite extensor de tipo TDAE a un elastómero de base que consistía en un copolímero de estireno-butadieno obtenido por polimerización en emulsión con un contenido de estireno del 23,5%. Se añadieron antioxidantes a la emulsión y, a continuación, la emulsión se coaguló y se secó según la técnica conocida. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 39.

#### 35 Ejemplo 13. Preparación de SBR E

Se añadió un 27,5% en peso del aceite extensor del grupo a de derivados de aceite vegetal según la presente invención a un elastómero de base que consistía en un copolímero de estireno-butadieno obtenido por polimerización en solución con un contenido de estireno del 35% en peso, un contenido de unidades de vinilo de la porción de dieno del 66%, con cuatro brazos radiales y un peso molecular del brazo igual a 320 kD, sintetizado en un reactor discontinuo, con una eficiencia de acoplamiento del 80%. Se añadieron antioxidantes a la solución, se eliminó el disolvente y a continuación la solución se secó según la técnica conocida. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 48.

#### 45 Ejemplo 14 comparativo. Preparación de SBR F

Se añadió un 27,5% en peso de un aceite extensor de tipo TDAE a un elastómero de base que consistía en un copolímero de estireno-butadieno obtenido por polimerización en solución con un contenido de estireno del 24% en peso, un contenido de unidades de vinilo de la porción de dieno del 64%, con cuatro brazos radiales y un peso molecular del brazo igual a 303 kD, sintetizado en un reactor discontinuo, con una eficiencia de acoplamiento del 60%. Esta eficiencia de acoplamiento menor se obtuvo deliberadamente con el fin de producir un polímero con una viscosidad Mooney del mismo orden que el SBR E (ejemplo 13). Se añadieron antioxidantes a la solución, se eliminó el disolvente y a continuación la solución se secó según la técnica conocida. La viscosidad Mooney a 100°C fue de 57.

55 Las características de los copolímeros de estireno-butadieno preparados según los ejemplos 9-14 se recogen en la tabla 6.

Ejemplo	Elastómero de base			Aceite extensor (% en peso de aceite extensor)			Viscosidad Mooney a 100°C (M <sub>L</sub> )
	Muestra	Contenido de estireno (%)	Contenido de unidades de vinilo (%)	RAE	TDAE	Derivado de aceite vegetal a.	
Comparativo 9	SBR A	23,5	15,5	100	-	-	45

10	SBR B	40	16	-	-	100	44
11	SBR C	23,5	15,5	75	-	25	42
Comparativo 12	SBR D	23,5	15,5	-	100	-	39
13	SBR E	35	66	-	-	100	48
Comparativo 14	SBR F	24	64	-	100	-	57

**Ejemplo 15**

5 Se compara una composición elastomérica que contiene un aceite extensor de tipo RAE (compuesto A) con una composición elastomérica según la presente invención (compuesto B). Las dos composiciones elastoméricas comprenden SBR en emulsión (preparado en los ejemplos 9 comparativo y 10) con un contenido de estireno diferente y negro de humo.

10 La tabla 7 muestra las cantidades en peso en las composiciones elastoméricas con respecto a cien partes de caucho (phr)

Material	Compuesto A	Compuesto B
SBR A	100	-
SBR B	-	100
Negro de humo HAF330	50	50
ZnO	3	3
Ácido esteárico	1	1
Azufre	1,75	1,75
SANTOCURE NS TBBS	1	1

TBBS: N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida.

15 Las propiedades de tracción, los parámetros de vulcanización (según la norma ASTM D5289:  $M_H$ , par máximo;  $t_{90}$ , tiempo en minutos necesarios para alcanzar el 90% de par máximo) y las propiedades dinámicas de los compuestos resultantes (factor de amortiguamiento correlacionado con la resistencia a la rodadura y el agarre en superficie mojada) se presentan en la tabla 8.

compuesto	$M_L$ (MU)	Shore A	$M_H$ (dN·m)	$t_{90}$ (min)	$E_{(300\%)}$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	$T_g$ (°C)	Tan $\delta$ RR	Tan $\delta$ WG
A	55	60	14	15	14	27	510	-33	100	100
B	48	59	13	10	17	26	420	-34	105	101

20 La extensión de la base elastomérica con alto contenido de estireno (SBR B) con el derivado de aceite vegetal a según el ejemplo 10 permite preparar compuestos elastoméricos con una temperatura de transición vítrea comparable con la del compuesto de referencia extendido con RAE.

25 Mediante la comparación de los compuestos A y B, además de una mejora general de las propiedades mecánicas y los parámetros de vulcanización, se puede observar un mejor rendimiento en relación con los predictores de uso habitual para estimar el agarre en superficie mojada y la resistencia a la rodadura.

**Ejemplo 16**

30 Se compara una composición elastomérica que contiene un aceite extensor de tipo TDAE (compuesto D) con una composición elastomérica según la presente invención (compuesto C). Las dos composiciones elastoméricas comprenden SBR en emulsión (preparado en los ejemplos 12 comparativo y 11) con el mismo contenido de estireno y negro de humo.

35 La tabla 9 muestra las cantidades en peso en las composiciones elastoméricas con respecto a cien partes de caucho (phr)

Material	Compuesto C	Compuesto D
SBR C	100	-
SBR D	-	100
Negro de humo HAF330	50	50
ZnO	3	3
Ácido esteárico	1	1

Azúfre	1,75	1,75
SANTOCURE NS TBBS	1	1

Las propiedades de tracción, los parámetros de vulcanización y las propiedades dinámicas de los compuestos resultantes se recogen en la tabla 10.

compuesto	M <sub>L</sub> (MU)	Shore A	M <sub>H</sub> (dN·m)	t <sub>90</sub> (min)	E <sub>(300%)</sub> (MPa)	σ <sub>b</sub> (MPa)	ε <sub>b</sub> (%)	T <sub>g</sub> (°C)	Tan δ RR	Tan δ WG
C	53	59	14	13	15	27	500	-37	102	101
D	49	60	14	15	16	27	470	-36	100	100

5 La extensión de la base elastomérica con alto contenido de estireno (SBR C) con el derivado de aceite vegetal a según el ejemplo 11 permite preparar compuestos elastoméricos con una temperatura de transición vítrea comparable con la del compuesto de referencia extendido con TDAE.

10 Mediante la comparación de los compuestos C y D, se puede observar un mejor rendimiento en relación con los predictores de uso habitual para estimar el agarre en superficie mojada y la resistencia a la rodadura. Los dos compuestos elastoméricos muestran propiedades mecánicas y parámetros de vulcanización similares.

**Ejemplo 17**

15 Se compara una composición elastomérica que contiene un aceite extensor de tipo RAE (compuesto A) con una composición elastomérica según la presente invención (compuesto B). Las dos composiciones elastoméricas comprenden SBR en emulsión (preparado en los ejemplos 9 comparativo y 10) con un contenido de estireno diferente y sílice con reacción de acoplamiento en mezclador.

20 La tabla 11 muestra las cantidades en peso en las composiciones elastoméricas con respecto a cien partes de caucho (phr)

Material	Compuesto A1	Compuesto B1
SBR A	100	-
SBR B	-	100
Sílice Ultrasil 7000	55	55
Silano Si75	4,4	4,4
ZnO	2,7	2,7
ANOX HB	1,5	1,5
Ácido esteárico	1,5	1,5
Azúfre	1	1
MBTS	1,3	1,3
DPG	1,5	1,5

25 Anox HB se refiere a polímero 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina

MBTS: sulfato de 2-mercaptobenzotiazol

30 DPG: difenilguanidina.

Las propiedades de tracción, los parámetros de vulcanización y las propiedades dinámicas de los compuestos resultantes se presentan en la tabla 12.

compuesto	M <sub>L</sub> (MU)	Shore A	M <sub>H</sub> (dN·m)	t <sub>90</sub> (min)	E <sub>(300%)</sub> (MPa)	σ <sub>b</sub> (MPa)	ε <sub>b</sub> (%)	T <sub>g</sub> (°C)	Tan δ RR	Tan δ WG
A1	52	63	15	5	12	31	580	-33	100	100
B1	55	63	14	13	13	26	510	-34	106	105

35 El compuesto elastomérico B1 según la presente invención tiene una temperatura de transición vítrea comparable con la del compuesto de referencia extendido con RAE (A1) y un rendimiento mejorado en relación con los predictores de uso habitual para la estimación del agarre en superficie mojada y la resistencia a la rodadura.

Los dos compuestos elastoméricos muestran propiedades mecánicas y parámetros de vulcanización similares.

**Ejemplo 18**

- 5 Se compara una composición elastomérica que contiene un aceite extensor de tipo RAE (compuesto A) con una composición elastomérica según la presente invención (compuesto B). Las dos composiciones elastoméricas comprenden SBR en emulsión (preparado en los ejemplos 9 comparativo y 10) con un contenido de estireno diferente, un contenido elevado de polibutadieno cis (cis-BR) y sílice con reacción de acoplamiento en mezclador.
- 10 La tabla 13 muestra las cantidades en peso en las composiciones elastoméricas con respecto a cien partes de caucho (phr)

Material	Compuesto A2	Compuesto B2
SBR A	75	-
SBR B	-	75
cis-BR	25	25
Sílice Ultrasil 7000	55	55
Silano Si75	4,4	4,4
ZnO	2,7	2,7
ANOX HB	1,5	1,5
Ácido esteárico	1,5	1,5
Azufre	1	1
MBTS	1,3	1,3
DPG	1,5	1,5

- 15 Las propiedades de tracción, los parámetros de vulcanización y las propiedades dinámicas de los compuestos resultantes se recogen en la tabla 14.

compuesto	M <sub>L</sub> (MU)	Shore A	M <sub>H</sub> (dN·m)	t <sub>90</sub> (min)	E <sub>(300%)</sub> (MPa)	σ <sub>b</sub> (MPa)	ε <sub>b</sub> (%)	Tg (°C)	Tan δ RR	Tan δ WG
A2	76	65	19	4	11	26	530	-44	100	100
B2	69	63	18	5	12	23	500	-26	110	116

- 20 El contenido de estireno diferente de los elastómeros de base (SBR A y B) genera una compatibilidad termodinámica diferente con el polibutadieno con alto contenido de isómero 1,4-cis (cis-BR). Esto determina una modificación de la temperatura de transición vítrea del compuesto con un mayor contenido de estireno. Con propiedades mecánicas y parámetros de vulcanización comparables, la respuesta viscoelástica resultante favorece el rendimiento relacionado con los predictores de uso habitual para estimar el agarre en superficie mojada y la resistencia a la rodadura.

**Ejemplo 19**

- 25 Se compara una composición elastomérica que contiene un aceite extensor de tipo TDAE (compuesto F) con una composición elastomérica según la presente invención (compuesto E). Las dos composiciones elastoméricas comprenden SBR en solución (preparado en los ejemplos 14 comparativo y 13) y sílice con reacción de acoplamiento en mezclador.
- 30 La tabla 15 muestra las cantidades en peso en las composiciones elastoméricas con respecto a cien partes de caucho (phr)

Material	Compuesto E1	Compuesto F1
SBR E	100	-
SBR F	-	100
Sílice Ultrasil 7000	55	55
Silano Si75	4,4	4,4
ZnO	2,7	2,7
ANOX HB	1,5	1,5
Ácido esteárico	1,5	1,5
Azufre	1	1
MBTS	1,3	1,3
DPG	1,5	1,5

Las propiedades de tracción, los parámetros de vulcanización y las propiedades dinámicas de los compuestos resultantes se recogen en la tabla 16.

Tabla 16										
compuesto	M <sub>L</sub> (MU)	Shore A	M <sub>H</sub> (dN·m)	t <sub>90</sub> (min)	E <sub>(300%)</sub> (MPa)	σ <sub>b</sub> (MPa)	ε <sub>b</sub> (%)	T <sub>g</sub> (°C)	Tan δ RR	Tan δ WG
E1	88	69	23	16	12	17	280	-12	106	105
F1	96	66	22	14	11	16	260	-13	100	100

5 El compuesto de caucho E1 tiene una temperatura de transición vítrea comparable con la del compuesto de referencia extendido con TDAE (F1) y un rendimiento mejorado en relación con los predictores de uso habitual para la estimación del agarre en superficie mojada y la resistencia a la rodadura.

10 Los dos compuestos de caucho muestran propiedades mecánicas y parámetros de vulcanización similares. Este descubrimiento tiene especial interés si se compara el par de Mooney de la composición elastomérica E, menor que el de F.

### Ejemplo 20

15 Se compara una composición elastomérica que contiene un aceite extensor de tipo TDAE (compuesto F) con una composición elastomérica según la presente invención (compuesto E). Las dos composiciones elastoméricas comprenden SBR en solución (preparado en los ejemplos 14 comparativo y 13) con un contenido de estireno diferente, un contenido elevado de polibutadieno 1,4-cis (cis-BR) y sílice con reacción de acoplamiento en mezclador.

20 La tabla 17 muestra las cantidades en peso en las composiciones elastoméricas con respecto a cien partes de caucho (phr)

Tabla 17: cantidades en peso (phr) en las composiciones elastoméricas del ejemplo 20		
Material	Compuesto E2	Compuesto F2
SBR E	75	-
SBR F	-	75
cis-BR	25	25
Sílice Ultrasil 7000	55	55
Silano Si75	4,4	4,4
ZnO	2,7	2,7
ANOX HB	1,5	1,5
Ácido esteárico	1,5	1,5
Azufre	1	1
MBTS	1,3	1,3
DPG	1,5	1,5

25 Las propiedades de tracción, los parámetros de vulcanización y las propiedades dinámicas de los compuestos resultantes se recogen en la tabla 18.

Tabla 18										
compuesto	M <sub>L</sub> (MU)	Shore A	M <sub>H</sub> (dNm)	t <sub>90</sub> (min)	E <sub>(300%)</sub> (MPa)	σ <sub>b</sub> (MPa)	ε <sub>b</sub> (%)	T <sub>g</sub> (°C)	Tan δ RR	Tan δ WG
E2	79	68	23	8	10	18	330	-18	109	110
F2	84	63	21	6	8	15	310	-24	100	100

30 El contenido de estireno diferente de los elastómeros de base (SBR E y F) genera una compatibilidad termodinámica diferente con el polibutadieno con alto contenido de isómero 1,4-cis (cis-BR). Esto determina una respuesta viscoelástica diferente del compuesto con un mayor contenido de estireno en la región de la temperatura de transición vítrea. Dicha respuesta provoca, además de una mejora de las propiedades mecánicas y los parámetros de vulcanización, un mayor rendimiento en relación con los predictores de uso habitual para estimar el agarre en superficie mojada y la resistencia a la rodadura. Este descubrimiento tiene particular interés si se compara con el par de Mooney de la composición elastomérica E, menor que el de F.

Como puede observarse comparando las tablas 8, 10, 12, 14, 16 y 18, el aceite extensor según la presente invención permite obtener composiciones elastoméricas con:

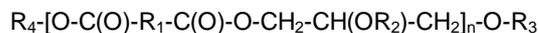
- 40 - propiedades mecánicas comparables (incluso mejoradas, véase la tabla 8),
- parámetros de vulcanización comparables,

- rendimientos mejorados referentes a los predictores de uso habitual para estimar el agarre en superficie mojada y, sorprendentemente, la resistencia a la rodadura
- 5 cuando se comparan con las composiciones elastoméricas extendidas con aceite tradicionales con valores de Tg similares. Este hecho es evidente incluso cuando representan un componente minoritario en una mezcla con aceites extensores minerales (tabla 10).

## REIVINDICACIONES

1. Composición de elastómero que comprende por lo menos un elastómero y por lo menos un derivado de aceite vegetal seleccionado de entre uno o más de:

a. una mezcla de triglicéridos que comprende una o más de las estructuras oligoméricas siguientes:



en la que

$R_1$  se selecciona de entre alquilenos  $C_2-C_{22}$ ,

$R_2$  se selecciona de entre uno o más de los grupos siguientes que consisten en residuos de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$  y residuos de ácido monocarboxílico  $C_6-C_{24}$ ,

$R_3$  se selecciona de entre uno o más de los grupos siguientes que consisten en H, residuos de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$  y residuos de ácido monocarboxílico  $C_6-C_{24}$ ,

$R_4$  es un grupo alquilo,

$n$  es un número entero superior o igual a 2,

estando esterificados dichos residuos de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$  de  $R_2$  y  $R_3$  con monoalcoholes y presentando dicha mezcla de triglicéridos un peso molecular medio en número (Mn) de entre 800 y 10.000.

b. triglicéridos de uno o más ácidos carboxílicos de cadena larga que incluyen por lo menos un ácido carboxílico que contiene grupos hidroxilo adyacentes,

c. ésteres de polioles con por lo menos un ácido monocarboxílico y por lo menos un ácido dicarboxílico, siendo dichos ésteres distintos a triglicéridos.

2. Composición de elastómero según la reivindicación 1, en la que dicho por lo menos un elastómero es un caucho natural o un caucho sintético.

3. Composición de elastómero según la reivindicación 2, en la que dicho por lo menos un elastómero es un caucho sintético seleccionado de entre el grupo que consiste en cauchos a base de dieno, elastómeros termoplásticos, cauchos de nitrilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno (NBR) y cauchos polares de estireno-isopreno-estireno (SIS).

4. Composición de elastómero según la reivindicación 3, en la que dicho por lo menos un elastómero es un caucho a base de dieno.

5. Composición de elastómero según la reivindicación 4, en la que dicho caucho a base de dieno es un copolímero de vinilareno-dieno conjugado.

6. Composición de elastómero según la reivindicación 5, en la que dicho copolímero de vinilareno-dieno conjugado es un copolímero aleatorio de estireno-1,3-butadieno.

7. Composición de elastómero según la reivindicación 6, en la que dicho copolímero aleatorio de estireno-1,3-butadieno presenta un contenido de estireno desde 15 a 50% en peso.

8. Composición de elastómero según la reivindicación 6, en la que dicho copolímero aleatorio de estireno-1,3-butadieno presenta un contenido de unidades de vinilo desde 10 a 80% con respecto al contenido de dieno.

9. Composición de elastómero según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en la que dicho copolímero aleatorio de estireno-1,3-butadieno se obtiene a partir de una solución o como emulsión.

10. Composición de elastómero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el grupo  $R_1$  de los derivados de aceite vegetal de tipo (a) es un alquilenos  $C_6-C_{11}$ .

11. Composición de elastómero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que los residuos de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$  de  $R_2$  y  $R_3$  son ácido subérico, ácido azelaico y ácido brasilico, y sus mezclas.

12. Composición de elastómero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el grupo  $R_4$  de los derivados de aceite vegetal de tipo (a) es un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$ .

- 5 13. Composición de elastómero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los derivados de aceite vegetal de tipo (a) comprenden ésteres de dímero y/o trímero de triglicéridos que contienen residuos de ácido dicarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>.
14. Composición de elastómero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el derivado de aceite vegetal es de tipo (a).
- 10 15. Composición de elastómero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el derivado de aceite vegetal se utiliza en una mezcla con aceites minerales y/o naturales.
16. Composición de elastómero según la reivindicación 15, en la que dichas mezclas contienen 15-45% en peso de derivados de aceite vegetal.
- 15 17. Composición de elastómero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende uno o más de los ingredientes siguientes: agentes de vulcanización, aceleradores de vulcanización, activadores, retardantes, ácidos orgánicos, antioxidantes, cargas, materiales de refuerzo, coadyuvantes de tratamiento.
- 20 18. Composición de elastómero según la reivindicación anterior en la que los materiales de refuerzo pertenecen al grupo que comprende negro de humo, sílices y biocargas de fuentes renovables.
19. Composición elastomérica en bruto según la reivindicación 1, que comprende:
- 25 (A1) de 30 a 100% en peso de un copolímero elastomérico aleatorio de vinilareno-dieno conjugado;
- (A2) de 0 a 70% en peso, preferentemente de 0 a 40% en peso de uno o más cauchos de dieno, siendo la cantidad total de elastómeros (A1) + (A2) igual a 100, y
- 30 (B) de 10 a 150 phr de sílice o negro de humo, o mezclas de los mismos;
- (C) de 10 a 100 phr de por lo menos un derivado de aceite vegetal seleccionado de entre uno o más de:
- 35 a. una mezcla de triglicéridos que comprende una o más de las estructuras oligoméricas siguientes:
- $$R_4-[O-C(O)-R_1-C(O)-O-CH_2-CH(OR_2)-CH_2]_n-O-R_3$$
- en la que
- 40 R<sub>1</sub> se selecciona de entre alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>,
- R<sub>2</sub> se selecciona de entre uno o más de los grupos siguientes que consisten en residuos de ácido dicarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> y residuos de ácido monocarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>,
- 45 R<sub>3</sub> se selecciona de entre uno o más de los grupos siguientes que consisten en H, residuos de ácido dicarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> y residuos de ácido monocarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>,
- R<sub>4</sub> es un grupo alquilo,
- 50 n es un número entero superior o igual a 2,
- estando esterificados dichos residuos de ácido dicarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> de R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> con monoalcoholes y presentando dicha mezcla de triglicéridos un peso molecular medio en número (Mn) de entre 800 y 10.000.
- 55 b. unos triglicéridos de uno o más ácidos carboxílicos de cadena larga que incluyen por lo menos un ácido carboxílico que contiene grupos hidroxilo adyacentes,
- 60 c. unos ésteres de polioles con por lo menos un ácido monocarboxílico y por lo menos un ácido dicarboxílico, siendo dichos ésteres distintos de triglicéridos.
- (D) de 0,1 a 20 phr de un agente de acoplamiento basado en silano;
- (E) de 0,1 a 10 phr de un agente de vulcanización.
- 65 20. Compuestos de caucho preparados a partir de la composición elastomérica según cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 19.

21. Banda de rodadura de neumático que comprende el compuesto de caucho según la reivindicación 20.

5 22. Utilización de uno o más derivados de aceite vegetal seleccionados de entre uno o más de:

a. una mezcla de triglicéridos que comprende una o más de las estructuras oligoméricas siguientes:



10 en la que

$R_1$  se selecciona de entre alquilenos  $C_2-C_{22}$ ,

15  $R_2$  se selecciona de entre uno o más de los grupos siguientes que consisten en residuos de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$  y residuos de ácido monocarboxílico  $C_6-C_{24}$ ,

20  $R_3$  se selecciona de entre uno o más de los grupos siguientes que consisten en H, residuos de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$  y residuos de ácido monocarboxílico  $C_6-C_{24}$ ,

$R_4$  es un grupo alquilo,

$n$  es un número entero superior o igual a 2,

25 estando esterificados dichos residuos de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$  de  $R_2$  y  $R_3$  con monoalcoholes y presentando dicha mezcla de triglicéridos un peso molecular medio en número ( $M_n$ ) de entre 800 y 10.000.

30 b. unos triglicéridos de uno o más ácidos carboxílicos de cadena larga que incluyen por lo menos un ácido carboxílico que contiene grupos hidroxilo adyacentes,

c. unos ésteres de polioles con por lo menos un ácido monocarboxílico y por lo menos un ácido dicarboxílico, siendo dichos ésteres distintos de triglicéridos,

35 como un aceite extensor en una mezcla con elastómeros de origen natural y/o sintético.

23. Utilización de la composición de elastómero según las reivindicaciones 1 a 19 o del compuesto de caucho según la reivindicación 20 para la fabricación de neumáticos.

40 24. Utilización de ésteres de polioles con por lo menos un ácido monocarboxílico y por lo menos un ácido dicarboxílico, siendo dichos ésteres derivados de aceites vegetales distintos de triglicéridos, como agentes compatibilizantes en composiciones de elastómero que contienen sílices.