

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 791**

51 Int. Cl.:

C08C 19/28 (2006.01)

C08C 19/44 (2006.01)

C08F 2/32 (2006.01)

C08F 257/02 (2006.01)

C08F 279/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2014** **PCT/EP2014/057693**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014** **WO14170356**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2014** **E 14721783 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017** **EP 2986647**

54 Título: **Copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite**

30 Prioridad:

18.04.2013 EP 13164219

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.11.2017

73 Titular/es:

ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (50.0%)
Alte Heerstrasse 2
41540 Dormagen, DE y
ARLANXEO BRASIL S.A. (50.0%)

72 Inventor/es:

MOUTINHO, MARCUS TADEUS DE MOURA;
REMIGIO DOS SANTOS, MANOEL y
HARDY, DAVE

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 640 791 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

Copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite

- 5 La presente invención se refiere a un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite, a un proceso para ello y a su uso.

Antecedentes de la invención

- 10 Se han realizado numerosos estudios que consisten en la modificación de la naturaleza de los polímeros y copolímeros de dieno a través de agentes de funcionalización.

En la solicitud de patente N° 2011/0098404 A1 se describe un ESBR funcional con metacrilato de glicidilo (GMA). Según los inventores "Copolímero de estireno-butadieno obtenido por polimerización en emulsión presenta una
15 escasa compatibilidad con la sílice". En esta solicitud de patente, los inventores notificaron el desarrollo de un copolímero de estireno-butadieno funcional mediante polimerización en emulsión con mejor compatibilidad con sílice mediante la polimerización del copolímero de estireno-butadieno usando un monómero de acrilato epoxi y, luego, realizar de apertura de anillo del grupo epoxi con una solución al 20 % acuosa de ácido sulfúrico (H₂SO₄) o hidróxido de potasio (KOH). Este ESBR funcional se usó en la preparación de compuesto con sílice, que se dice que tiene
20 propiedades superiores de tracción, resistencia al desgaste y parada en húmedo (tan delta a 0 °C). Esta solicitud de patente reivindica un copolímero funcional de estireno-butadieno con monómeros que tienen grupos funcionales como amina, hidroxilo, alcoxi, sulfonato, carboxilato, fosfonato, halógeno, tiol y azida; un compuesto de sílice para neumáticos; mangueras o cinturones y un método para preparar dicho copolímero de estireno-butadieno funcional que comprende realizar una abertura del anillo epoxi.

- 25 Un caucho que produce un vulcanizado con baja resistencia a la rodadura, buen deslizamiento en mojado y resistencia al desgaste mejorada para bandas de rodadura de neumáticos de automóviles se describe en la patente de Estados Unidos N° 6.699.935 B2. Los inventores usaron grupos insaturados polimerizables tales como grupos de divinilbenceno, carboxílico, hidroxilo y/o epoxi. En esta patente se notifica que la resistencia a la rodadura puede
30 reducirse mediante la reducción de la pérdida por histéresis del caucho vulcanizado (liberación de calor baja). Las bandas de rodadura de los neumáticos que usan cargas inorgánicas como la sílice muestran una baja resistencia a la rodadura y una estabilidad de conducción excelente (deslizamiento en mojado). Por otra parte, exhiben mala resistencia a la tracción y resistencia al desgaste. Se cree que la razón es la escasa interacción polímero-sílice en comparación con el negro de humo. Con el fin de superar este problema, se ha propuesto obtener un polímero con
35 grupo funcional que puede ser capaz de interaccionar con cargas inorgánicas (sílice). Sin embargo, debido a la fuerte interacción que estos grupos promueven con el polímero, crea problemas de dispersión de la carga, liberación de calor durante el procesamiento y mala procesabilidad. El reto para los investigadores es encontrar la cantidad apropiada de monómero funcional incorporado en el polímero que puede combinar las propiedades con la procesabilidad. La patente de Estados Unidos n.º 6.699.935 B2 reivindica una composición de caucho que tiene
40 monómero polimerizable con un grupo funcional que comprende los grupos carboxílico, amino, hidroxilo, epoxi y alcoxisililo. Los ejemplos de grupos carboxílicos: ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido itacónico y similares. Los ejemplos de grupos amino: (met)acrilato de dimetilaminometilo, (met)acrilato de dietilaminometilo, N,N-dietil-p-aminoestireno, 2-vinilpiridina y similares. Los ejemplos de grupos hidroxilo: (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, p-hidroxiestireno y similares. Los ejemplos de grupos epoxi:
45 (met)aliglicidiléter, (met)acrilato de glicidilo y (met)acrilato de 3,4-oxiciclohexilo. Los ejemplos de grupos alcoxisilano: (met)acriloximetiltrimetoxi silano, (met)acriloximetildimetoxi silano, gamma-metacriloxipropil tripropoxisilano y similares. Se menciona en esta invención es que es posible tener una combinación de dos o más monómeros funcionales que tienen grupos carboxílico, hidroxilo o epoxi. Por ejemplo, es posible tener una combinación de un monómero de grupo carboxílico y un monómero de grupo hidroxilo. La patente de Estados Unidos n.º 6.699.935
50 también reivindica una composición para neumáticos con los polímeros funcionales mencionados.

- La patente de Estados Unidos n.º 4.574.140 describe un procedimiento para la obtención de un copolímero de elastómero sintético con mejor "resistencia verde", que se define en la invención como "una propiedad de un
55 polímero o elastómero habitual en el caucho natural, que contribuye a las condiciones apropiadas de construcción, mide generalmente medidas mediante las determinaciones de tensión-deformación. El proceso para la obtención de tales polímeros fue polimerización en emulsión por radicales libres utilizando prácticas y procedimientos convencionales, tales como temperatura, presión y tiempo a través de iniciadores de radicales libres. La polimerización en emulsión se realizó a pH 10-11, aunque los autores afirman que no debe ser limitante. Estos polímeros con grupos hidroxilo colgantes se pueden mezclar en Banbury con otros copolímeros como el caucho
60 natural, cis y trans polibutadieno, poliisopreno cis y trans, polipropileno, un copolímero de butadieno y estireno, un copolímero de alfa-metil-estireno y butadieno, cis-1, 4-poliisopreno alto y cis-1, 4-polibutadieno alto. La mezcla se puede realizar por la forma de látex y se puede mezclar con un látex de un elastómero tal como polibutadieno, un copolímero de estireno y butadieno y látex de nitrilo. El terpolímero puede reticularse parcialmente mediante la adición de agentes de reticulación tales como diisocianatos. Ejemplos de monómeros usados para funcionalizar el
65 polímero son: metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo y acrilato de propilohidroxilo. El ejemplo 3 de esta invención muestra terpolímeros de estireno-butadieno-HEMA (metacrilato de

hidroxietilo) y de estireno-butadieno con metacrilato de glicidilo (GMA). Los látex se rasparon, coagularon y combinaron el uso de negro de humo en la receta. Según los inventores, los compuestos de terpolímeros de HEMA mostraron una mejor resiliencia que los compuestos de terpolímero GMA. Esta patente reivindica un proceso para la formación de un copolímero de elastómero sintético que tiene una mejor resistencia verde que comprende hacer reaccionar al menos un tipo de un elastómero sintético que forma monómero con un grupo hidroxilo en el que dicho monómero que contiene hidroxilo se selecciona del grupo que consiste en metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxietilo y acrilato de hidroxipropilo.

La patente de Estados Unidos n.º 6.653.404 B2 describe un proceso para la obtención de un caucho con monómeros funcionales como (met)acrilato de dietilaminometilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, o, m, p-hidroxiestireno, (met)acrilato de glicidilo, grupos alcoxisililo (met)acriloximetiltrimetoxi silano y similares. Según la presente invención, una composición de caucho presenta una procesabilidad satisfactoria con sílice. Se dice que la composición de caucho con sílice y negro de humo tiene excelentes resistencia a la tracción y resistencia al desgaste.

La patente de Estados Unidos n.º 7.108.033 B2 describe una invención para la obtención de polímeros que exhiben histéresis baja y una buena compatibilidad con cargas, como negro de humo y sílice. Los monómeros funcionales derivan de uno o más monómeros de diolefina conjugada con un grupo saliente, tal como halógeno (cloro, bromo y yodo). Según los inventores, el sistema de polimerización puede llevarse a cabo mediante polimerización en masa, polimerización en fase vapor, polimerización en solución, polimerización en suspensión y emulsión, aunque la polimerización en emulsión es la preferida comercialmente. Ejemplos de estos monómeros son: cloruro de 4-vinilbencilo, bromuro de 4-vinilbencilo, tiocianato de 4-vinilbencilo. Los polímeros funcionales se mezclaron utilizando en la receta negro de humo y sílice. Las pruebas dinámicas mostraron que los compuestos de polímero funcional con cloruro de 4-vinilbencilo exhibían reducción de la histéresis, lo que es una indicación de la mejora en la interacción polímero-carga, principalmente con sílice. Esta patente reivindica un neumático que se compone de una carcasa generalmente de forma toroidal con una banda de rodadura circunferencial exterior y una composición de caucho con los monómeros funcionales mencionados.

La patente de Estados Unidos n.º 6.455.655 B1, la Patente de EE.UU. n.º 6.512.053 B1 y la patente de Estados Unidos n.º 6.716.925 B2 divulgan un caucho de estireno-butadieno (ESBR) de emulsión con propiedades como la resistencia a la rodadura y el desgaste de la banda de rodadura similares a las de la solución de SBR pero con características de tracción mejoradas cuando se usan en formulaciones para bandas de rodadura de neumáticos. Este caucho se caracteriza por la incorporación de un monómero de acrilato de hidroxialquilo en la cadena de polímero, más específicamente metacrilato de hidroxipropilo. En la patente de Estados Unidos n.º 6.455.655 B1 y en la patente de Estados Unidos n.º 6.512.053 B1, las matrices con peso molecular alto y bajo se producen por separado. En la patente de Estados Unidos N.º 6.455.655 B1, el monómero de metacrilato de hidroxipropilo se incorpora preferentemente durante la polimerización para alcanzar el caucho de alto peso molecular y su nivel varía de aproximadamente 3 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso. La temperatura de polimerización varía de 7 °C a 13 °C. Los látex con alto peso molecular y con bajo peso molecular se mezclan y se coagulan con salmuera y ácido sulfúrico diluido o sulfato de aluminio. Las sobras se lavaron y se secaron. A fin de obtener las características deseadas, el SBR en emulsión de esta invención se puede mezclar con otros polímeros y co-curar. Los ejemplos de tales polímeros incluyen caucho natural, cis-1, 4-polibutadieno alto, vinilpolibutadieno alto, vinilpolibutadieno medio, trans-1, 4-polibutadieno alto, solución de estireno-butadieno, estireno-isopreno-butadieno, estireno-isopreno, isopreno butadieno y 3,4-poliisopreno. La patente de Estados Unidos n.º 6.455.655 B1 reivindica una composición de caucho de estireno-butadieno en la que el acrilato de hidroxialquilo, específicamente metacrilato de hidroxipropilo, está unida en el polímero a un nivel que varía de aproximadamente 3 por ciento a aproximadamente 5 por ciento y un neumático que tiene una banda de rodadura que se compone de la composición de caucho de estireno-butadieno especificado en la invención en la que la carga se selecciona del grupo que consiste en negro de humo y sílice.

El documento EP 1184415 A2 desvela la preparación de cauchos de estireno-butadieno modificados, pero no desvela un caucho extensor de aceite en el que el extensor de aceite es un aceite vegetal.

El documento EP 1840161 A1 describe los usos de aceite de palma epoxidado (EPO) y aceite de soja epoxidado (ESBO) como aceites de procesamiento en mezcla de caucho.

Es bien sabido en el estado de la técnica que los polímeros de ESBR exhiben su mejor rendimiento en términos de resistencia a la rodadura, resistencia al desgarro y resistencia al desgaste cuando se producen con alto peso molecular. Sin embargo, los polímeros de alto peso molecular son difíciles de procesar en los equipos de mezcla utilizados generalmente en la industria de mezclado del caucho.

Para superar este problema técnico es una práctica general en las plantas de producción de caucho sintético incorporar aceites de extensión a los polímeros de alto peso molecular con el fin de mejorar su procesabilidad en las plantas de mezclado de caucho.

Los documentos del estado de la técnica descritos anteriormente y la literatura técnica general no comentan el papel

de los aceites de extensión en las propiedades o procesabilidad del ESBR polar modificado. Se centran principalmente en los agentes de funcionalización polares introducidos en la cadena polimérica sin el cuidado de la naturaleza química del aceite de extensión que se va a usar.

- 5 Los aceites de extensión para ESBR son componentes clave para dictar su compatibilidad, procesabilidad y propiedades. Por esta razón, es muy importante que los aceites de extensión sean químicamente compatibles con la estructura del polímero y la carga utilizados para la mezcla.

- 10 Los aceites de extensión que actualmente se utilizan en la producción de ESBR son de origen fósil y se basan en las fracciones no polares de hidrocarburos de petróleo que tienen una cierta composición de compuestos aromáticos, nafténicos y parafínicos.

- 15 Los compuestos aromáticos son más compatibles con las cadenas de polímero de ESBR que los compuestos nafténicos y parafínicos en esta secuencia. Con respecto a la compatibilidad de negro de humo se sigue la misma secuencia.

- 20 Sin embargo, las fracciones de aceite son más ricas en compuestos parafínicos y por esta razón es muy importante controlar el nivel de carbonos aromáticos y nafténicos manteniendo una cantidad mínima de estos compuestos en el aceite de extensión utilizado para la modificación de ESBR.

- 25 Además, los aceites altamente aromáticos se han prohibidos recientemente en la industria del caucho, debido a su alto contenido de HAP (hidrocarburos poliaromáticos). Fueron reemplazados por TRAE (extracto aromático residual tratado), TDAE (extracto aromático destilado tratado), MES (solvente de extracción leve), HN (nafténico alto) y otros aceites de PAH bajo. Sin embargo, esos aceites todavía presentan una cierta cantidad de compuestos de PAH y todos ellos derivan de fuentes no renovables procedentes de diferentes procesos de la destilación del petróleo crudo.

Sumario de la invención

- 30 La presente invención divulga un copolímero funcionalizado de estireno-butadieno extendido con aceite en el que el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado comprende de 15 a 50 % en peso, basado en el 100 % en peso del copolímero, de unidades de repetición a base de estireno, 42 a 80 % en peso, basado en el 100 % en peso del copolímero, de unidades de repetición a base de butadieno, y 5-43 % en peso basado en el 100 % en peso del copolímero, de unidades a base de al menos un monómero funcional y en el que al menos un aceite extensor se basa en aceites vegetales.

Preferentemente, el monómero funcional se polimeriza con el monómero de estireno y el monómero de butadieno para formar el copolímero funcionalizado, de modo que representa un terpolímero funcionalizado.

- 40 Preferentemente, el copolímero de estirenos-butadieno funcionalizado extendido comprende de 0,3 a 10 % en peso, preferentemente 0,5 a 5,0 % en peso y más preferentemente de 0,7 a 3,5 % en peso basado en el 100 % en peso del copolímero, de unidades a base del monómero funcional.

- 45 El copolímero de estirenos-butadieno funcionalizado extendido con aceite tiene preferentemente una viscosidad de Mooney (ML 1 4 a 100 °C) de 35 a 65, preferentemente de 40 a 60, y un peso molecular promedio (Pm), determinado a través de GPC (cromatografía de permeación en gel) de 100.000 a 2.200.000 g/mol, preferentemente de 200.000 a 900.000 g/mol.

Preferentemente, el monómero funcional se injerta al copolímero.

- 50 Preferentemente, el monómero funcional se selecciona del grupo que consiste en monómeros a base de acrilato, preferentemente de metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilonitrilo, metacrilato-oxipropiltrimetoxisilano, metacrilato-oxipropiltriisopropoxisilano, o metacrilato-silano.

- 55 Preferentemente, el aceite extensor se selecciona del grupo que consiste en soja, semilla de algodón, semilla de ricino, palma, semillas de lino, coco, girasol, pino, maíz, oliva, cacahuete, colza, canola, sésamo, salvado de arroz, aceites de jatrofa y mezclas de los mismos.

El aceite extensor está, preferentemente, transesterificado, más preferentemente epoxidado.

- 60 En una realización preferida, el aceite extensor se utiliza en una cantidad de 25 a 42 phr, preferentemente de 37,5 phr.

- 65 La presente invención divulga un proceso para la introducción de un co-monómero polar en el polímero ESBR que contiene un grupo epóxido que se mantiene estable sin la abertura del anillo durante la polimerización y de este modo muestra una excelente procesabilidad con compuestos de sílice.

Preferentemente, el proceso para producir el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite comprende:

5 (1a) polimerización en emulsión de estireno, butadieno y un monómero funcional utilizando un sistema tampón y controlando el pH del látex en el intervalo de 8,5 a 9,5 en el que el sistema tampón se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno ftalato de disódico/dihidrógeno ortofosfato de sodio, ácido acético/acetato sódico, ácido bórico/tetraborato de sodio, fosfato de sodio disustituido/hidróxido de sodio, fosfato monosódico/ácido fosfórico, dihidrógeno ortofosfato de potasio/hidróxido de sodio, fosfato de disodio/ácido fosfórico, fosfato monosódico/hidróxido de sodio, ácido bórico/hidróxido de sodio, hidrógeno ftalato de dipotasio/dihidrógeno ortofosfato de potasio, dihidrógeno ortofosfato de potasio/hidróxido de sodio, tetraborato de sodio/ácido clorhídrico, carbonato de sodio/hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de disodio/ácido fosfórico, fosfato de potasio/hidróxido de potasio, tetraborato de sodio/hidróxido de sodio, bicarbonato de sodio/hidróxido de sodio, hidrógeno ortofosfato de sodio/hidróxido de sodio, cloruro de potasio/hidróxido de sodio, o

15 (1b) injerto de un copolímero de estireno-butadieno obtenido por polimerización en emulsión de estireno y butadieno con un monómero funcional, y

(2) mezcla de dicho copolímero obtenido por (1a) o (1b) con al menos un aceite extensor basado en aceites vegetales.

20 Preferentemente, el monómero funcional utilizado para dicho proceso se selecciona del grupo que consiste en monómeros a base de acrilato tales como metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo y similares, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo y similares, acrilonitrilo, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltriisopropoxisilano, metacriloxisilano y similares.

25 Preferentemente, el aceite extensor usado para este proceso se selecciona del grupo que consiste en soja, semilla de algodón, semilla de ricino, palma, semillas de lino, coco, girasol, pino, maíz, oliva, cacahuete, colza, canola, sésamo, salvado de arroz, aceites de jatrofa o mezclas de los mismos.

30 En una realización preferida, el aceite extensor para dicho proceso se transesterifica teniendo una mezcla de éster etílico de ácido graso de 5 a 60 % en peso, diglicérido de 40 a 80 % en peso y triglicérido de 0,01 a 99,9 % en peso, preferentemente dando la composición que consiste en éster etílico de ácido graso que varía del 35 al 48 %, diglicérido que varía de 50 a 75 % y triglicérido que varía de 0,01 a 50 % y más preferentemente dando la composición que consiste en éster etílico de ácido graso que varía de 40 a 44 %, diglicérido que varía de 56 a 60 % y triglicérido que varía de 0,01 a 4 % basado en el 100 % en peso de la mezcla.

En otra realización preferida, el aceite extensor transesterificado se epoxida de forma que tenga grado de epoxidación de 2,5 % a 4,5 % y preferible de 3,3 a 3,5 %.

40 La presente invención también divulga el uso de aceites de extensión renovables epoxidados que son compatibles con el ESBR epoxidado descrito anteriormente y confieren excelentes propiedades tales como resistencia a la rodadura, agarre en mojado, resistencia al desgaste y resistencia al desgarro a los compuestos preparados con sílice y/o negro de humo como carga.

45 Otra invención es también una composición de caucho que comprende el estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite y al menos un negro de humo y/o al menos uno de sílice.

Preferentemente, la presente invención también comprende el uso de la composición de caucho para la producción de artículos técnicos, preferentemente neumáticos, bandas de rodadura, cintas transportadoras, suelas de zapatos, tuberías, alfombras, mangueras y moldura.

50 En la presente solicitud, el término "renovable" significa aceite de origen no fósil que incluye todo el aceite vegetal mencionado en la solicitud, que se seleccionan de soja, semilla de algodón, semilla de ricino, palma, semillas de lino, coco, girasol, pino, maíz, oliva, cacahuete, colza, canola, sésamo, salvado de arroz, jatrofa o mezclas de los mismos, preferentemente aceites de soja, semilla de algodón, semilla de ricino, palma y de lino, preferentemente aceites de soja y semilla de algodón y más preferentemente aceite de soja.

60 El caucho obtenido usando ESBR estándar extendido con aceite de soja común se utilizó para preparar compuestos con sílice y/o negro de humo como carga, pero las propiedades mecánicas y de resistencia al desgaste de los vulcanizados eran muy malas, mostrando exudación de aceite debido a la baja interacción polímero-aceite.

Este problema técnico se superó después de funcionalizar tanto el polímero como el aceite de extensión renovable. Por lo tanto, la presente invención propone la obtención de látex funcionalizado con grupos epóxido a lo largo de la cadena polimérica y luego incorporación de aceite renovable epoxidado y esterificado, preferentemente aceite de soja epoxidado.

Los compuestos de caucho con sílice y/o negro de humo preparados utilizando el nuevo caucho de la presente invención presentaron propiedades mejoradas en comparación con el caucho estándar extendido con aceite de soja común.

- 5 Este nuevo caucho desarrollado en esta invención no presenta exudación de aceite e imparte excelentes propiedades superiores a las de los vulcanizados de caucho obtenidos a partir del mismo debido a la compatibilidad adecuada del polímero y el aceite de extensión.

10 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso para producir copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite mediante polimerización en emulsión que comprende las siguientes etapas:

15 (1a) polimerización en emulsión de estireno, butadieno y un monómero funcional utilizando un sistema tampón y controlando el pH del látex en el intervalo de 8,5 a 9,5, con el fin de preservar el grupo epóxido estable y sin la abertura del anillo; y

(2) mezclar dicho copolímero obtenido por (1a) con al menos un aceite extensor basado en aceites vegetales, preferentemente aceite vegetal epoxidado.

20 En una realización preferida, la presente invención se refiere a un proceso para producir copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite mediante polimerización en emulsión que comprende las siguientes etapas:

25 (1b) funcionalización directa de la cadena de polímero a través de la modificación de un ESBR común mediante funcionalización de su cadena polimérica con grupos epóxido; y

(2) mezclar dicho copolímero obtenido por (1b) con al menos un aceite extensor basado en aceites vegetales, preferentemente aceite vegetal epoxidado.

30 En una realización preferida, la presente invención se refiere a un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite, en el que el monómero de estireno está presente en una cantidad de 15 a 50 % en peso (% en p), basado en el 100 % en peso del copolímero, el monómero de butadieno está presente en una cantidad del 42 al 80 % en peso, basado en el 100 % en peso del copolímero, el aceite extensor está presente en una cantidad de 25 a 42 phr, más preferentemente de 37,5 phr.

35 Preferentemente, el copolímero de estirenos-butadieno funcionalizado extendido con aceite presenta una viscosidad de Mooney (ML 1 +4 a 100 °C) de 35 a 65, preferentemente de 40 a 60, y un peso molecular promedio (Pm), determinado a través de GPC (cromatografía de permeación en gel) de 100.000 a 2.200.000 g/mol, preferentemente de 200.000 a 900.000 g/mol.

40 En una realización preferida, la presente invención se refiere a una composición de caucho que comprende negro de humo y/o sílice como cargas y de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite tal como se describe anteriormente, preferentemente se obtenible a través del proceso de la presente invención.

45 En una realización preferida, la presente invención se refiere al uso de la composición de caucho que comprende negro de humo y/o sílice como cargas y copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido para la fabricación de artículos técnicos, tales como neumáticos, bandas de rodadura, cintas transportadoras, suelas de zapatos, tuberías, moquetas, mangueras y productos moldeados en general.

50 En una realización preferida, la presente invención se refiere al uso de un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite para la fabricación de la composición de caucho que comprende negro de humo y/o sílice como carga.

55 En una realización preferida, la presente invención se refiere al uso de aceite renovable para producir copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite mediante polimerización en emulsión.

En una realización preferida, la presente invención se refiere a copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite obtenible por el proceso de la presente invención.

Breve descripción de las figuras

60 Figura 1: Espectro del monómero de GMA obtenido mediante la técnica de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR).

65 Figura 2: Espectro de ESBR estándar preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención obtenido mediante la técnica de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR).

Figura 3: Espectro de ESBR funcionalizado preparado en el Ejemplo 4 de la presente invención obtenido mediante la técnica de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR).

Figura 4: Termograma ilustrativo de una muestra de aceite vegetal después de la reacción de transesterificación (pérdida de masa y derivado frente a la temperatura).

Descripción detallada de la invención

Los polímeros que tienen grupos funcionales presentan mejor interacción con las cargas, principalmente de sílice que también tienen grupos funcionales (grupos hidroxilo y siloxano). Cuanto mejor sea la interacción polímero-carga menor es la pérdida de histéresis del compuesto vulcanizado (baja disipación de calor) y, en consecuencia, menor resistencia a la rodadura, lo que significa economía de consumo de combustible.

Se sabe que la sílice como carga de refuerzo proporciona mejores propiedades mecánicas, resistencia a la rodadura y otros para el neumático en comparación con el negro de humo.

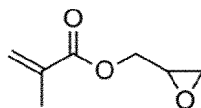
El ESBR funcionalizado de la presente invención puede producirse mediante polimerización en emulsión radical usando monómeros de estireno, butadieno y un monómero funcional que tiene grupos funcionales como epoxi, hidroxilo, etc. El monómero de estireno está presente en la cadena polimérica en una cantidad de 15 a 50 % en peso, preferentemente de 20 a 40 % en peso. La cantidad de estireno en la cadena polimérica de menos de 15 % en peso implica pérdida de propiedades, como las propiedades mecánicas y similares. La cantidad de estireno por encima de 50 % en peso comprometerá la elasticidad del caucho, la resistencia al desgaste y también la procesabilidad. El monómero de butadieno está presente en la cadena polimérica en una cantidad del 42 al 80 % en peso, preferentemente 45 a 75 % en peso. La cantidad de butadieno en la cadena polimérica de menos de 42 % en peso implica poca resistencia al desgaste de un caucho vulcanizado y similares. La cantidad de butadieno mayor que 80 % conduce a una reducción en las propiedades mecánicas y similares.

El ESBR funcionalizado de la presente invención presenta un peso molecular promedio (Pm) por GPC (cromatografía de permeación en gel) de 100.000 a 2.200.000 g/mol, preferentemente de 200,000 a 900,000 g/mol.

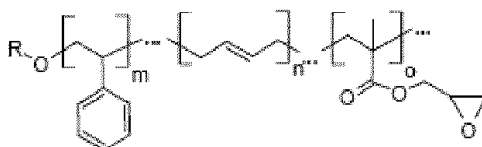
El ESBR funcionalizado de la presente invención se puede preparar utilizando diferentes monómeros funcionales polimerizables como el tercer monómero, generalmente en pequeña cantidad con el fin de no comprometer la procesabilidad. Los monómeros funcionales polimerizables de la presente invención deben tener grupos polares. Como ejemplos de monómeros funcionales polimerizables adecuados para la presente invención son monómeros de acrilato epoxi tales como metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo y similares, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo y similares, acrilonitrilo, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltriisopropoxisilano, viniltrimetoxisilano, metacriloxisilano y similares. Los monómeros de acrilato epoxi son preferidos y más preferentemente es metacrilato de glicidilo (GMA).

El metacrilato de glicidilo está presente en la cadena de polímero en una cantidad de 0,3 a 10 %, preferentemente en una cantidad de 0,5 a 5,0 % y más preferentemente en una cantidad de 0,7 a 3,5 % en peso en relación con los monómeros totales.

El monómero de metacrilato de glicidilo está representado por la estructura química 1 a continuación:



El metacrilato de glicidilo se incorpora al azar a lo largo de la cadena polimérica durante la reacción de polimerización, obteniendo un ESBR funcionalizado que tiene grupos epóxido (estructura química 2). Estos grupos polares mejoran la interacción entre polímero, carga y también el aceite vegetal epoxidado, evitando la exudación del compuesto vulcanizado con sílice y/o negro de humo como carga.



También es posible llevar a cabo una funcionalización directa de la cadena polimérica a través de la modificación del látex ESBR común mediante funcionalización de su cadena polimérica con grupos epóxido. La epoxidación del látex

común es un proceso bien conocido y se puede realizar con perácidos orgánicos, preferentemente ácidos perbenzoico y meta-cloroperbenzoico; peróxidos e hidroperóxidos, preferentemente peróxido de benzoilo; ácidos peracético y perfórmico generados in situ por la adición de ácidos fórmico y acético, respectivamente, y peróxido de hidrógeno en el medio de reacción. La emulsión de aceite renovable epoxidado de la presente invención puede mezclarse con el látex epoxidado obtenido a través de las técnicas anteriores y coagulado obteniendo un caucho epoxidado extendido con aceite epoxidado renovable funcionalizado.

La epoxidación de látex de caucho natural es también un proceso bien conocido y habitualmente se lleva a cabo a través del ácido perfórmico que se genera in situ mediante la adición de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno en el látex, produciendo el látex epoxidado.

La emulsión de aceite renovable epoxidado de la presente invención puede mezclarse con el látex de caucho natural epoxidado y coagularse obteniendo un caucho natural epoxidado extendido con aceite renovable funcionalizado.

Con el fin de tener una mejor procesabilidad con sílice, el polímero de esta invención se obtuvo conservando la estructura original de monómero de GMA, es decir, no permitiendo la abertura del anillo epóxido. La ventaja de mantener el anillo de epóxido sin cambios o estable es la mejora de la procesabilidad del polímero obtenido por esta vía en comparación con aquellos en los que los grupos hidroxilo se forman a través de la etapa de abertura del anillo en la cadena polimérica. La estructura polimérica que presenta grupos hidroxilo tiene una interacción muy fuerte con los grupos hidroxilo de sílice debido a la fuerte unión de hidrógeno que imparte una procesabilidad muy escasa a aquellos compuestos. Una ventaja adicional de esta invención es el hecho de que no implica el uso de ácidos o bases fuertes, habitualmente utilizados en la etapa de abertura del anillo epóxido. En consecuencia, el producto resultante de esta invención puede producirse utilizando equipos convencionales utilizados actualmente para la producción de ESR.

Con el fin de preservar el anillo epóxido, se realizó el proceso de funcionalización de la cadena polimérica de la presente invención mediante el uso de un sistema tampón que permitió el control de pH del látex en el intervalo de 8,5 a 9,5. Los ejemplos de sistemas de tamponamiento son hidrógeno ftalato disódico /dihidrógeno ortofosfato de sodio, ácido acético/acetato de sodio, ácido bórico/tetraborato de sodio, fosfato de sodio disustituido/hidróxido de sodio, fosfato monosódico/ácido fosfórico, dihidrógeno ortofosfato de potasio/hidróxido de sodio, fosfato de disodio/ácido fosfórico, fosfato monosódico/hidróxido de sodio, ácido bórico/hidróxido de sodio, ftalato hidrógeno dipotásico/dihidrógeno ortofosfato de potasio, dihidrógeno ortofosfato de potasio/hidróxido de sodio, tetraborato de sodio/ácido clorhídrico, carbonato de sodio/hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de disodio/ácido fosfórico, fosfato potásico/hidróxido de potasio, tetraborato de sodio/hidróxido de sodio, bicarbonato de sodio/hidróxido de sodio, hidrógeno ortofosfato de sodio/hidróxido de sodio, cloruro de potasio/hidróxido de sodio.

El sistema tampón utilizado en la presente invención para preservar el grupo epóxido se compone preferentemente de fosfatos y acetatos. Los sistemas tampón preferidos con fosfatos comprenden fosfato monosódico/ácido fosfórico, dihidrógeno ortofosfato de potasio/hidróxido de sodio, fosfato de potasio/hidróxido de potasio, fosfato de disodio/ácido fosfórico, fosfato monosódico/hidróxido de sodio, preferentemente con fosfato de potasio/hidróxido de potasio. Los sistemas tampón preferidos con acetatos comprenden ácido acético/acetato sódico, ácido acético/hidróxido sódico, ácido acético/hidróxido potásico, ácido acético/fosfato sódico, preferentemente con ácido acético e hidróxido de potasio.

La presencia de grupos epóxido unidos en la cadena polimérica se puede determinar por la técnica de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR). Para realizar este análisis se usó un modelo de equipo de PERKIN ELMER Spectrum One. El procedimiento consiste en la disolución de caucho en tetrahidrofurano y reprecipitación con etanol dos veces para eliminar los monómeros residuales presentes en la muestra. A continuación, el caucho se secó a temperatura ambiente y bajo vacío. El análisis FTIR se llevó a cabo a través de una película de caucho depositado sobre una célula de selenato de cinc. Las Figuras 1, 2 y 3 muestran espectros de FTIR del monómero de GMA, ESR estándar preparado en el Ejemplo 1 y el ESR funcionalizado preparado en el Ejemplo 4, respectivamente. La Figura 3 muestra la banda de absorción en 847 cm^{-1} indicativa de la presencia de anillo epoxi en la estructura del polímero y no hay absorción en la región $3100 - 3300\text{ cm}^{-1}$, lo que indica que los grupos hidroxilo no están presentes en el esqueleto del polímero, lo que significa que no se había producido ninguna abertura del anillo epóxido.

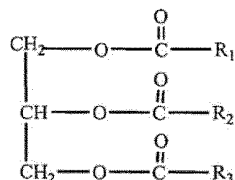
Los cauchos para la industria del neumático generalmente se extienden con 37,5 phr (partes por cien de caucho) de aceite con el fin de facilitar el procesamiento y evitar el supercalentamiento causado por la fricción entre el caucho, las cargas y otros ingredientes de la formulación del compuesto.

Con la intención de tener una fuente renovable de aceite de extensión para la industria del caucho, inicialmente se probó el aceite de soja común, pero se observó exudación de aceite en los compuestos vulcanizados preparados con el caucho extendido con este aceite (evaluado a través del conjunto de compresión: compuesto vulcanizado presentado a 75 °C bajo compresión durante 3 días) Esta exudación se debe a la baja interacción de caucho-aceite.

A fin de superar este problema técnico, la presente invención propone el uso de ESR funcionalizado con un monómero funcional polimerizable, preferentemente GMA, y extendido con aceite renovable funcionalizado,

preferentemente aceite de soja epoxidado, a fin de mejorar la interacción entre el polímero y el aceite, evitando la exudación y también mejorando las propiedades del caucho.

El aceite de soja y los aceites vegetales, en general, son moléculas de triglicéridos representadas por la estructura química genérica 3:



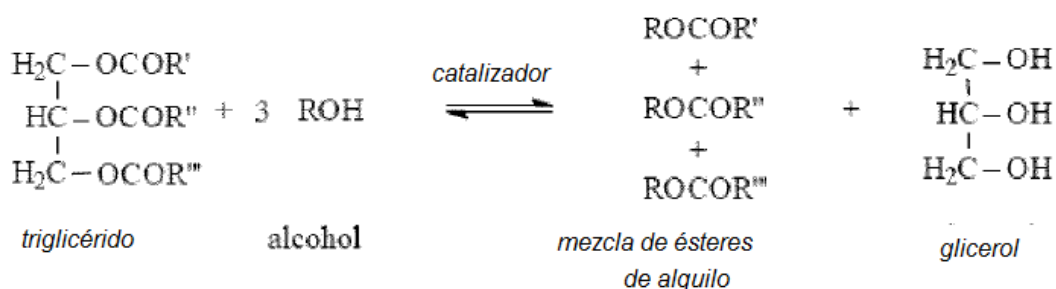
en la que R₁, R₂ y R₃ son radicales de ésteres de ácidos grasos. Lo que caracteriza los diferentes tipos de aceites es la proporción relativa de los radicales R₁, R₂ y R₃ en su estructura, de acuerdo con la Tabla 1:

Tabla 1: Composición de algunos aceites vegetales.

Tipo de aceite	Composición (%)			
	Saturado (palmitato/estearato)	Monoinsaturado (oleato)	Diinsaturado (linoleato)	Triinsaturado (linolenato)
Soja	15	25	55	5
Mantequilla	70	27	3	0
Aceituna	10	85	4	1
Algodón	20	30	50	0

Los tipos de aceites vegetales que se pueden utilizar como aceites de extensión para ESBR de la presente invención comprenden: de soja, semilla de algodón, semilla de ricino, palma, semilla de lino, coco, girasol, pino, maíz, aceituna, cacahuete, colza, canola, sésamo, salvado de arroz, jatrofa o mezclas de los mismos, preferentemente aceites de soja, semilla de algodón, semilla de ricino, de palma y de lino, preferentemente aceites de soja y semilla de algodón y más preferentemente aceite de soja.

La transesterificación del aceite de soja con etanol se puede realizar con el uso de catalizadores. En esta reacción, un triglicérido reacciona con un alcohol en presencia de un ácido o base fuerte. Los productos resultantes son una mezcla de glicerol y alquilésteres de ácidos grasos (reacción química 1):



en la que R', R'', R''' representan grupos de ácido graso.

Como se indica en la reacción anterior, el proceso requiere 1 mol de triglicérido y 3 moles de alcohol. El proceso completo implica tres reacciones consecutivas y reversibles, formando diglicéridos y monoglicéridos como productos intermedios. La composición del producto final dependerá de las condiciones de reacción, como la temperatura, la estequiometría relación molar alcohol/triglicérido, el tipo de catalizador. Después de la reacción de transesterificación y la eliminación de glicerol, la composición es: éster etílico del ácido graso, diglicérido, monoglicérido y triglicérido.

La composición de aceite después de la transesterificación se puede determinar a través de análisis termogravimétrico (TGA), utilizando el modelo de equipo para TGA Q50 de TA Instruments, rampa de temperatura de 50 a 600 °C, flujo de N₂ de 60 ml/min, masa de muestra de aproximadamente 5.0000 mg. La Figura 4 muestra un termograma ilustrativo de una muestra de aceite vegetal después de la reacción de transesterificación (pérdida de

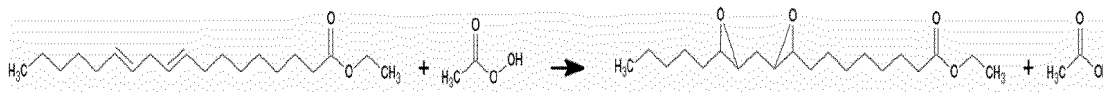
masa y derivado frente a la temperatura).

La composición del aceite de soja transesterificado que se puede utilizar como aceite de extensión para ESBR de la presente invención debe comprender: éster etílico de ácido graso, diglicéridos y triglicéridos, que consiste en éster etílico de ácido graso que varía de 5 a 60 %, diglicérido que varía de 40 a 80 % y triglicérido que varía de 0,01 a 99,9 %, preferentemente que consiste en éster etílico de ácido graso que varía de 35 a 48 %, diglicérido que varía de 50 a 75 % y triglicérido que varía de 0,01 a 50 %, que consiste en, más preferentemente, éster etílico del ácido graso que varía de 40 a 44 %, diglicérido que varía de 56 a 60 % y triglicérido que varía de 0,01 a 4 %.

Después del proceso de transesterificación, el aceite de soja también puede epoxidarse. La epoxidación del aceite de soja transesterificado se produce en los dobles enlaces de compuestos insaturados en dos etapas. Primero, el ácido peracético se prepara mediante la reacción de ácido acético con peróxido de hidrógeno, representado por reacción química 2 a continuación.



La segunda etapa es la reacción del doble enlace del éster insaturado con ácido peracético para producir aceite de soja epoxidado. La reacción Química 3 a continuación es un ejemplo ilustrativo de epoxidación con linoleato de etilo.



El contenido de epoxidación de aceite se logra fácilmente por los productores de aceite vegetal a través del control de la relación molar entre el aceite transesterificado y ácido peracético. El grado de posible epoxidación del aceite de soja está entre 0,01 y 6,3 %. Para el uso como aceite de extensión en ESBR en la presente invención, el grado de epoxidación es de entre 2,5 y 4,5 y preferentemente entre 3,3 y 3,5 %.

El aceite renovable utilizada como aceites de extensión para ESBR funcionalizado de la presente invención se extiende en el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado en cantidad de 25 a 42 phr, preferentemente de 37,5 phr.

El copolímero de ESBR funcionalizado extendido con aceite renovable funcionalizado de la presente invención presenta una viscosidad de Mooney (ML 1 +4, 100 °C) de 35 a 65, preferentemente de 40 al 60.

Los compuestos para neumáticos con sílice y/o negro de humo como relleno utilizando ESBR funcionalizado extendido con aceite de soja epoxidado de la presente invención se prepararon y se vulcanizaron. Se evaluaron las propiedades como reometría, ensayo de tracción, abrasión, observación de la exudación, agarre en húmedo y la resistencia a la rodadura.

Los compuestos vulcanizados de caucho que tienen el caucho funcionalizado extendido con aceite renovable epoxidado de la presente invención pueden usarse en la industria para preparar artículos técnicos generales que comprenden neumáticos, bandas de rodadura, cintas transportadoras, suelas de zapatos, tuberías, alfombras, mangueras y productos moldeados en general, teniendo en cuenta que cada productor tiene una formulación específica según la especificación de su producto y aplicación.

Además de resolver el problema de la exudación, los compuestos vulcanizados principalmente con sílice como carga de refuerzo en las formulaciones de compuestos para neumáticos y artículos técnicos utilizando el metacrilato de estireno-butadieno-glicidilo funcionalizado extendido con aceite de soja epoxidado de la presente invención presentan propiedades superiores como el estrés en la rotura, resistencia al desgarro, resistencia al desgaste, agarre en mojado y resistencia a la rodadura en comparación con un ESBR común extendido con aceite de extensión.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan para una mejor comprensión de la presente invención y no pretenden limitar su alcance.

Ejemplo 1**Preparación de látex de SBR estándar mediante polimerización en emulsión**

5 El látex de SBR estándar se preparó por polimerización en emulsión en un reactor de 20 litros. En primer lugar, el reactor se evacuó y después se presurizó con nitrógeno, repitiendo este proceso dos veces, terminando cuando el reactor está al vacío. Este procedimiento se realiza para evitar la presencia de oxígeno en el medio que inhibe el inicio de la reacción de polimerización. El reactor bajo vacío se cargó con los siguientes ingredientes: agua (8.700 g), lote emulsionante con sal de potasio de ácidos grasos y colofonia (2.330 g), 1,3-butadieno (3.830 g), estireno (1.486 g), hidroperóxido de pinano (2,5 g), lote activador con agua, sulfato ferroso, EDTA y formaldehído sulfoxilato de sodio (390 g), t-dodecilmercaptano (10 g). La polimerización por lotes se realizó a 7 °C y se detuvo con n-isopropil hidroxilamina (15 g) a la conversión de 60 % (duración de aproximadamente 7 horas). El látex estándar obtenido se mezcló con una emulsión de aceite de extensión (con bajos niveles de compuestos aromáticos policíclicos). Estos aceites pueden ser: TRAE (extracto aromático residual tratado), HN (nafténico pesado), TDAE (extracto aromático destilado tratado), MES (solvato de extracción suave). La cantidad de aceite en el caucho seco es 37,5 phr (partes por cien) de caucho. La emulsión de látex y el aceite se coaguló en un recipiente de acero inoxidable de 20 litros con vapor calentando a 65 °C con agitación mecánica, con el uso de adyuvante de la coagulación y ácido sulfúrico. Las sobras formadas en este proceso se lavaron con agua desmineralizada con el fin de eliminar los residuos que quedan en el medio tales como sales, jabones, etc. Estas sobras se colocaron en un tamiz de acero inoxidable con circulación de aire forzado a 65 °C durante 18 horas para obtener el caucho seco.

Ejemplo 2

25 El copolímero de butadieno-estireno extendido con aceite se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por la preparación de una emulsión de aceite de soja común para mezclar con el látex y obtener el caucho. La cantidad de aceite de soja común en el caucho seco es de 37,5 phr.

Ejemplo 3

30 El copolímero de butadieno-estireno extendido con aceite se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por la preparación de una emulsión de aceite de soja epoxidado para mezclar con el látex y obtener el caucho. La cantidad de aceite de soja epoxidado en el caucho seco es de 37,5 phr.

Ejemplo 4

35

Preparación de látex de SBR funcionalizado mediante polimerización en emulsión

40 El látex de SBR funcionalizado se preparó mediante la adición del monómero funcional metacrilato de glicidilo (GMA) al comienzo de la polimerización. Debido a que la cantidad de GMA en el medio de reacción es pequeña, se preparó por separado una mezcla de GMA en estireno a fin de facilitar su difusión en el medio. Un reactor de 20 l al vacío se presurizó con nitrógeno, repitiendo este proceso dos veces, terminando cuando el reactor está al vacío. Este procedimiento se realiza para evitar la presencia de oxígeno en el medio que inhibe el inicio de la reacción de polimerización. El reactor bajo vacío se cargó con los siguientes ingredientes: agua (8.500 g), lote emulsionante con sal de potasio de ácidos grasos y colofonia (2.330 g), lote de sistema tampón (ácido fosfórico al 85 %: 2,1 g, ácido acético 99 %: 5,4 g, hidróxido de potasio 50 %: 15,3 g de agua: 200,0 g, pH = 8,7), 1,3-butadieno (3.830 g), estireno (1.242 g), mezcla de GMA estireno (106/133 g), hidroperóxido de pinano (2,5 g), lote activador con agua, sulfato ferroso, EDTA y sulfoxilato formaldehído sódico (390 g), t-dodecil mercaptano (10 g). La polimerización por lotes se realizó a 7 °C y se detuvo con n-isopropil hidroxilamina (15 g) a la conversión de 60 % (duración de la polimerización aproximadamente 5 horas). El pH del látex final es 9,2. El látex funcionalizado obtenido se mezcló con una emulsión de aceite de extensión (con bajos niveles de compuestos aromáticos policíclicos). Estos aceites pueden ser: TRAE (extracto aromático residual tratado), HN (nafténico pesado), TDAE (extracto aromático destilado tratado), MES (solvato de extracción suave). La cantidad de aceite en el caucho seco es 37,5 phr (partes por cien) de caucho. La emulsión de látex y el aceite se coaguló en un recipiente de acero inoxidable de 20 litros con vapor calentando a 65 °C con agitación mecánica, con el uso de adyuvante de la coagulación y ácido sulfúrico. Las sobras formadas en este proceso se lavaron con agua desmineralizada con el fin de eliminar los residuos que quedan en el medio tales como sales, jabones, etc. Estas sobras se colocaron en un tamiz de acero inoxidable con circulación de aire forzado a 65 °C durante 18 horas para obtener el caucho seco.

Ejemplo 5

60

El copolímero de butadieno-estireno funcionalizado extendido con aceite se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto por la preparación de una emulsión de aceite de soja común para mezclar con el látex y obtener el caucho. La cantidad de aceite de soja común en el caucho seco es de 37,5 phr.

Ejemplo 6

El copolímero de butadieno-estireno funcionalizado extendido con aceite se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto por la preparación de una emulsión de aceite de soja epoxidado para mezclar con el látex y obtener el caucho. La cantidad de aceite de soja epoxidado en el caucho seco es de 37,5 phr. El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite de soja funcionalizado del presente ejemplo presenta las siguientes propiedades: contenido de estirenos unido: 21,0 % en peso; microestructura de polibutadieno: cis-1,4 = 9,5 % en peso; trans-1,4 = 76,3 % en peso; vinilo 1,2 = 14,2 % en peso; viscosidad de Mooney (ML 1 +4, 100 °C): 45,8; peso molecular promedio (Pm) mediante GPC (cromatografía de permeación en gel): 356,000 g/mol.

Preparación de compuestos

Las siguientes formulaciones se utilizaron para la preparación de compuestos con negro de humo y/o sílice (Tablas 2 y 3, respectivamente).

Tabla 2: Composición para la preparación de compuesto con negro de humo

Componente	*phr
Caucho	96,2
Buna CB 24 (polibutadieno)	30,0
Negro de carbono (N-339)	75,0
Aceite (nafténico, de soja común o de soja epoxidado)	11,3
Ácido esteárico	3,00
Óxido de cinc	3,0
Antioxidante N-1,3-dimetilbutil-n'-p-fenilendiamina (6-PPD)	2,0
N,N'-dimetilguanidina (DPG)	0,3
N-terc-butil-2-benzotiazolesfenamida (TBBS)	1,3
Azufre	2,0

*phr: partes por cien de caucho

Tabla 3: Composición para la preparación del compuesto con sílice

Componente	phr
Caucho	96,2
Buna CB 24 (polibutadieno)	30,0
Sílice (Zeoil 1165 MP)	70,0
Óxido de cinc	3,0
Azufre	1,6
Ácido esteárico	1,0
Negro de carbono (N-339)	5,0
N-terc-butil-2-benzotiazolesfenamida (TBBS)	1,0
Aceite (nafténico, de soja común o de soja epoxidado)	11,3
Antioxidante N-1,3-dimetilbutil-n'-p-fenilendiamina (6-PPD)	2,0
Silano (Si 69)	5,6
N,N'-dimetilguanidina (DPG)	2,0

Pruebas

Usando la composición de caucho sin vulcanizar, la viscosidad Mooney después de 1 min (ML1 +1 /100 °C) y tras 4 minutos (ML1 +4/100°C) y la relajación de Mooney tras 10 y 30 segundos se determinaron según la **ASTM D1646**:

Las **características de vulcanización** de las mezclas se estudiaron en un reómetro a 160 °C según **DIN 53 529** con ayuda del reómetro MDR 2000E de Monsanto. De esta manera se determinaron los datos característicos tales como F_{min} , F_{max} , $F_{max} - F_{min}$, Ti_0 , t_{50} , t_{90} y t_{95} , y también $min F_{15min}$, $F_{20 min}$ y $F_{25 min} - F_{max}$.

Definiciones según la norma DIN 53 529, Parte 3 son:

F_{min} : lectura en el vulcámetro en el mínimo de la isoterma de reticulación

F_{max} : lectura en el vulcámetro en el máximo de la isoterma de reticulación

$F_{max} - F_{min}$: diferencia en las lecturas del vulcámetro entre máximo y mínimo

t_{10} : tiempo en el que el 10 % de la conversión se ha alcanzado

T_{50} : tiempo en el que el 50 % de la conversión se ha alcanzado

t_{90} : tiempo en el que el 90 % de la conversión se ha alcanzado

5 t_{95} : tiempo en el que el 95 % de la conversión se ha alcanzado

Las características de inversión se caracterizaron mediante los siguientes parámetros:

10 $F_{15 \text{ min}}$: lectura en el vulcámetro tras 15 minutos.

$F_{20 \text{ min}}$: lectura en el vulcámetro tras 20 minutos.

$F_{25 \text{ min}}$: lectura en el vulcámetro tras 25 minutos.

15 $F_{25 \text{ min}} - F_{\text{max}}$: diferencia entre la lectura del vulcámetro después de 25 minutos y el valor máximo

Una composición de caucho con buenas características de inversión cuenta con una lectura en el vulcámetro sustancialmente constante en el curso de largos tiempos de vulcanización; es decir, el cambio relativo al máximo del vulcámetro debe estar a un mínimo. Lo que es absolutamente indeseable es una disminución en la lectura en el vulcámetro con el aumento de los tiempos de vulcanización ("inversión"). Esta es una indicación de malas características de envejecimiento del vulcanizado, con una disminución en el grado de reticulación o en el módulo durante el tiempo de uso. Igualmente es deseable un aumento en la lectura en el vulcámetro después de alcanzar el máximo ("módulo de marcha"). Una medida empleado para la resistencia a la inversión de las mezclas de caucho fue la diferencia en las lecturas en el vulcámetro entre 25 minutos y el máximo $F_{25 \text{ min}} - F_{\text{max}}$. En el caso de las mezclas de la invención, este valor es $<-0,47 \text{ dNm}$.

Las muestras necesarias para la caracterización del vulcanizado se produjeron mediante vulcanización en prensa de las mezclas a una presión hidráulica de 120 bares. Las condiciones de vulcanización utilizadas para la producción de las muestras se indican para la serie de ensayo individual.

30 Usando los vulcanizados, se determinaron las siguientes propiedades de acuerdo con las normas especificadas:

DIN 53505: Dureza Shore A a 23 °C y 70 °C

35 DIN 53512: Resiliencia a 23 °C y 70 °C ("R23")

DIN 53504: Valores de tensión a 10 %, 25 %, 50 %, 100 %, 200 % y 300 % de deformación (σ_{10} , σ_{25} , σ_{50} , σ_{100} , σ_{200} y σ_{300}), resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura

40 DIN 53516: Abrasión

y

tan δ (60°C): factor de pérdida (E''/E') A 60 °C

45 E' da una indicación del agarre de la banda de rodadura de los neumáticos de invierno en el hielo y la nieve. Cuanto menor es el E' , mejor será el agarre.

50 Tan δ (60 °C) es una medida de la pérdida de histéresis en la rodadura del neumático. Cuanto menor sea el tan δ (60 °C), menor es la resistencia a la rodadura del neumático.

Las pruebas de resistencia a la tracción se realizaron en los compuestos vulcanizados obtenidos de acuerdo con el procedimiento ASTM D 412 (Métodos de prueba estándar para caucho vulcanizado y elastómeros termoplásticos - Tensión),

55 Relajación de la tensión, y características pre-vulcanización (Viscosímetro de Money))

La abrasión se evaluó por el método DIN

La temperatura de transición vítrea (T_g) se midió por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la dureza mediante el método Shore A.

60 Los valores de tan delta a 0 °C y 60 °C se midieron en los compuestos vulcanizados mediante la técnica DMA (Análisis Mecánico Dinámico).

65 El agarre en húmedo y la resistencia a la rodadura son dos propiedades importantes que un neumático debe presentar. Agarre en húmedo significa seguridad, mientras que la resistencia al rodamiento significa el ahorro de combustible. Los valores de tan delta a 0 °C se asocian con el agarre en húmedo y cuanto más alto mejor, mientras que los valores de tan delta a 60 °C se asocian con resistencia a la rodadura y cuanto menores sean mejor.

Compuestos de negro de humo con los cauchos de los Ejemplos 1, 2 y 3

Los cauchos de los Ejemplos 1, 2 y 3 se utilizaron para preparar compuestos con negro de humo en mini-mezclador de acuerdo con la formulación en la Tabla 2. Los aceites utilizados en la formulación de compuestos con negro de humo fueron los mismos que se usaron en el caucho, por ejemplo, aceite nafténico para el Ejemplo 1, el aceite de soja común para el Ejemplo 2 y el aceite de soja epoxidado para el Ejemplo 3.

Tabla 4: Resultados de los vulcanizados con negro de humo utilizando los cauchos de los Ejemplos 1, 2 y 3

Productos	Caucho estándar con aceite de extensión (ejemplo 1)	Caucho estándar con aceite de soja común (ejemplo 2)	Caucho estándar con aceite de soja epoxidado (ejemplo 3)
Viscosidad de Mooney (caucho)			
MML (1+4)	55,3	53,0	53,8
Relajación al estrés (%)	20,3	22,2	21,1
Tv del caucho (°C)	-56,8	-74,5	-67,2
Viscosidad de Mooney (compuesto)			
MML (1+4)	78,1	61,6	62,8
Relajación al estrés (%)	20,0	16,5	15,7
Reometría MDR (30'/160 °C)			
MI (dNm)	2,5	2,6	2,7
MH (dNm)	14,0	11,1	8,3
tS1 (min)	2,2	1,9	2,2
t50 (min)	3,9	3,1	3,5
T90 (min)	7,6	5,5	6,0
Prueba de tracción			
Módulo a 300 % (kgf/cm ²)	129,9	100,3	57,3
Deformación a la rotura (kgf/cm ²)	224,6	202,6	168,5
Elongación (%)	417,0	526,5	653,8
Dureza (shore A)	61,9	56,4	49,5
Resistencia al desgarro (kgf/cm)	43,8	44,5	40,4
Resiliencia (%)	41,0	43,0	39,0
Abrasión DIN (mm ³)	43,4	52,8	56,8
Exudación de aceite	NO	SÍ	SÍ
Tan delta a 0 °C	0,326	0,297	0,336
Tan delta a 60 °C	0,213	0,195	0,224

- 10 Los resultados de la Tv del caucho de la Tabla 4 muestran que el caucho estándar con aceite de soja epoxidado (Ejemplo 3) presenta una reducción en la Tv en comparación con el caucho estándar con aceite de extensión (Ejemplo 1), y este efecto es más pronunciado con el caucho estándar con aceite de soja común (Ejemplo 2).

- 15 La exudación (migración de aceite a la superficie de vulcanizado) es una característica importante para un compuesto de caucho. Por lo general, se observa exudación cuando la compatibilidad del aceite con caucho es pobre.

- 20 La compresión fijada se utiliza generalmente para verificar la exudación ya que se realiza a los 75 °C, presión y 3 días de duración. En estas condiciones extremas, si la interacción polímero-aceite no es eficaz, se producirá la exudación.

- 25 El compuesto vulcanizado con negro de humo preparado usando caucho estándar del Ejemplo 1 no mostró exudación de aceite después de la compresión fijada como se esperaba mientras que los compuestos vulcanizados con negro de humo preparado usando los cauchos del Ejemplo 2 (caucho estándar con aceite de soja común) y el Ejemplo 3 (caucho estándar con aceite de soja epoxidado) presentaron exudación de aceite.

- Los resultados en la Tabla 4 muestran que el módulo, la tensión a la rotura, la dureza y la abrasión de compuestos vulcanizados con negro de humo de los Ejemplos 2 y 3 presentan un rendimiento inferior en comparación con el Ejemplo 1, aunque las viscosidades de Mooney de los cauchos brutos son bastante similares.

- 30 Los resultados de tan delta a 0 °C y 60 °C de la Tabla 4 muestran que el agarre en mojado y el rendimiento de resistencia a la rodadura para el compuesto vulcanizado del Ejemplo 3 son similares a los del Ejemplo 1.

Compuestos de sílice con los cauchos de los Ejemplos 1, 2 y 3

Los cauchos de los Ejemplos 1, 2 y 3 se utilizaron para preparar compuestos con sílice en mini-mezclador de acuerdo con la formulación en la Tabla 3. Los aceites utilizados en la formulación de compuestos con sílice fueron los mismos que se usaron en el caucho, por ejemplo, aceite nafténico para el Ejemplo 1, el aceite de soja común para el Ejemplo 2 y el aceite de soja epoxidado para el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados de los vulcanizados con sílice utilizando los cauchos de los Ejemplos 1, 2 y 3

Productos/propiedades	Caucho estándar con aceite de extensión (ejemplo 1)	Caucho estándar con aceite de soja común (ejemplo 2)	Caucho estándar con aceite de soja epoxidado (ejemplo 3)
Viscosidad de Mooney (caucho)			
MML (1+4)	55,3	53,0	53,8
Relajación al estrés (%)	20,3	22,2	21,1
Tv del caucho (°C)	-56,8	-74,5	-67,2
Viscosidad de Mooney (compuesto)			
MML (1+4)	60,5	57,9	63,0
Relajación al estrés (%)	14,7	17,2	19,6
Reometría MDR (30'/160 °C)			
MI (dNm)	2,4	2,4	2,9
MH (dNm)	17,6	14,9	14,3
tS1 (min)	1,3	0,4	0,3
t50 (min)	3,2	3,0	3,4
t90 (min)	5,6	5,4	6,0
Prueba de tracción			
Módulo a 300 % (kgf/cm ²)	92,0	77,6	72,6
Deformación a la rotura (kgf/cm ²)	211,4	209,5	207,2
Elongación (%)	593,1	662,9	758,6
Dureza (shore A)	65,1	61,7	60,9
Resistencia al desgarro (kgf/cm)	48,0	112,4	103,2
Resiliencia (%)	42,0	50,0	46,0
Abrasión DIN (mm ³)	61,6	69,1	113,5
Exudación de aceite	NO	NO	NO
Tan delta a 0 °C	0,267	0,214	0,253
Tan delta a 60 °C	0,160	0,141	0,156

- 10 El compuesto vulcanizado con sílice preparado usando caucho estándar del Ejemplo 1 no mostró exudación de aceite después de la compresión fijada así como el compuesto vulcanizado con sílice preparado usando el caucho del Ejemplo 2 (con aceite de soja común) y el caucho estándar del Ejemplo 3 (con aceite de soja epoxidado).

- 15 Los resultados del módulo, la dureza y la abrasión de compuestos vulcanizados con sílice del Ejemplo 2 (caucho estándar con aceite de soja común) y el Ejemplo 3 (caucho estándar con aceite de soja epoxidado) presentaron un rendimiento inferior en comparación con el Ejemplo 1 (caucho estándar con aceite de extensión) aunque la viscosidad de Mooney de los cauchos brutos son similares.

- 20 El rendimiento de agarre en húmedo para los compuestos vulcanizados de los Ejemplos 2 y 3 mostrados en la Tabla 5 es inferior en relación con el Ejemplo 1. La comparación de del rendimiento en materia de resistencia a la rodadura del Ejemplo 1, el rendimiento del Ejemplo 2 es ligeramente superior, mientras que el rendimiento del Ejemplo 3 es similar.

Compuestos de negro de humo con los cauchos de los Ejemplos 4, 5 y 6

- 25 Los cauchos de los Ejemplos 4, 5 y 6 se utilizaron para preparar compuestos con negro de humo en mini-mezclador de acuerdo con la formulación en la Tabla 2. Los aceites utilizados en la formulación de compuestos con negro de humo fueron los mismos que se usaron en el caucho, por ejemplo, aceite nafténico para el Ejemplo 4, el aceite de soja común para el Ejemplo 5 y el aceite de soja epoxidado para el Ejemplo 6. Los resultados se muestran en la
- 30 Tabla 6.

Tabla 6: Resultados de los vulcanizados con negro de humo utilizando los cauchos de los Ejemplos 4, 5 y 6

Productos/propiedades	Caucho funcionalizado con aceite de extensión (ejemplo 4)	Caucho funcionalizado con aceite de soja común (ejemplo 5)	Caucho funcionalizado con aceite de soja epoxidado (ejemplo 6)
Viscosidad de Mooney (caucho)			
MML (1+4)	51,7	45,1	45,8
Relajación al estrés (%)	21,0	19,6	19,1
Tv del caucho (°C)	-55,0	-74,8	-65,9
Viscosidad de Mooney (compuesto)			
MML (1+4)	73,3	67,8	67,5
Relajación al estrés (%)	17,5	18,2	16,5
Reometría MDR (30'/160 °C)			
MI (dNm)	2,6	2,7	2,6
MH (dNm)	15,1	12,3	11,8
tS1 (min)	1,8	1,9	1,8
t50 (min)	4,0	3,4	4,1
t90 (min)	7,9	6,1	9,8
Prueba de tracción			
Módulo a 300 % (kgf/cm ²)	130,7	97,1	101,9
Deformación a la rotura (kgf/cm ²)	201,4	183,8	180,1
Elongación (%)	432,4	506,7	558,8
Dureza (shore A)	61,6	57,1	62,6
Resistencia al desgarro (kgf/cm)	35,3	43,0	49,4
Resiliencia (%)	39,0	40	43
Abrasión DIN (mm ³)	50,7	45,3	42,8
Exudación de aceite	NO	NO	NO
Tan delta a 0 °C	0,341	0,304	0,337
Tan delta a 60 °C	0,219	0,209	0,220

Los resultados de la Tv del caucho de la Tabla 6 muestran una reducción de la Tv para el caucho funcionalizado con aceite de soja común del Ejemplo 5 (- 74,8 °C) en comparación con el caucho funcionalizado con aceite de extensión del Ejemplo 4 (- 55,0 °C). Sin embargo, esta reducción no es tan pronunciada para el caucho funcionalizado con aceite de soja epoxidado del Ejemplo 6 (- 65,9 °C).

El compuesto vulcanizado con negro de humo preparado usando caucho del Ejemplo 4 (caucho funcionalizado con aceite de extensión) no mostraron exudación de aceite después de la compresión fija, así como el compuesto vulcanizado con negro de humo preparado usando el caucho del Ejemplo 5 (caucho funcionalizado con aceite de soja común) y el Ejemplo 6 (caucho funcionalizado con aceite de soja común).

Los resultados mostrados en la Tabla 6 del módulo y la tensión a la rotura de los compuestos vulcanizados con sílice del Ejemplo 5 (caucho funcionalizado con aceite de soja común) y del Ejemplo 6 (caucho funcionalizado con aceite de soja epoxidado) son inferiores en comparación con el Ejemplo 4 (caucho funcionalizado con extensión aceite) porque la viscosidad de Mooney del caucho crudo también es inferior. Los resultados de la dureza de los Ejemplos 5 y 6 son bastante similares a los del Ejemplo 4. Los resultados de la abrasión muestran una mejora significativa en los compuestos vulcanizados de los Ejemplos 5 y 6 en comparación con el Ejemplo 4.

Los resultados de tan delta a 0 °C de la Tabla 6 muestran que el rendimiento de agarre en húmedo para el compuesto vulcanizado con negro de humo del ejemplo 6 es mejor en relación con el Ejemplo 5 y similar en relación con el Ejemplo 4. El rendimiento de la resistencia a la rodadura (tan delta a 60 °C) es similar entre los Ejemplos 4, 5 y 6.

Compuestos de sílice con los cauchos de los Ejemplos 4, 5 y 6

Los cauchos de los Ejemplos 4, 5 y 6 se utilizaron para preparar compuestos con sílice en mini-mezclador de acuerdo con la formulación en la Tabla 3. Los aceites utilizados en la formulación de compuestos con sílice fueron los mismos que se usaron en el caucho, por ejemplo, aceite nafténico para el Ejemplo 4, el aceite de soja común para el Ejemplo 5 y el aceite de soja epoxidado para el Ejemplo 6. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Resultados de los vulcanizados con sílice utilizando los cauchos de los Ejemplos 4 y 5

Productos/propiedades	Caucho funcionalizado con aceite de extensión (ejemplo 4)	Caucho funcionalizado con aceite de soja común (ejemplo 5)	Caucho funcionalizado con aceite de soja epoxidado (ejemplo 6)
Viscosidad de Mooney (caucho)			
MML (1+4)	51,7	45,1	45,8
Relajación al estrés (%)	21,0	19,6	19,1
Tv del caucho (°C)	-55,0	-74,8	-65,9
Viscosidad de Mooney (compuesto)			
MML (1+4)	87,2	63,1	57,4
Relajación al estrés (%)	25,7	17,8	16,3
Reometría MDR (30'/160 °C)			
MI (dNm)	2,1	2,0	1,8
MH (dNm)	19,9	16,3	15,7
tS1 (min)	1,4	0,9	1,2
t50 (min)	3,2	3,0	3,1
t90 (min)	7,0	6,3	8,1
Prueba de tracción			
Módulo a 300 % (kgf/cm ²)	126,7	93,2	96,2
Deformación a la rotura (kgf/cm ²)	186,6	225,0	233,3
Elongación (%)	482,8	615,6	610,8
Dureza (shore A)	64,4	64,0	64,5
Resistencia al desgarro (kgf/cm)	51,6	102,5	112,8
Resiliencia (%)	38,0	40,0	44,0
Abrasión DIN (mm ³)	70,3	57,5	40,5
Exudación de aceite	NO	NO	NO
Tan delta a 0 °C	0,275	0,248	0,292
Tan delta a 60 °C	0,161	0,155	0,140

El compuesto vulcanizado con sílice preparado usando caucho del Ejemplo 4 (caucho funcionalizado con aceite de extensión) no mostraron exudación de aceite después de la compresión fija, así como el compuesto vulcanizado con sílice preparado usando el caucho de los Ejemplos 5 (caucho funcionalizado con aceite de soja común) y 6 (caucho funcionalizado con aceite de soja epoxidado).

Los resultados en la Tabla 7 muestran que el módulo para los compuestos vulcanizados de sílice del Ejemplo 5 y 6 (93,2 y 96,2, respectivamente) son inferiores en relación con el Ejemplo 4 (126,7), ya que la viscosidad Mooney del caucho bruto también es inferior, pero en el mismo nivel si se compara con el compuesto vulcanizado de sílice del caucho estándar con aceite de extensión del Ejemplo 1 mostrado en la Tabla 5 (92,0), aunque la viscosidad de Mooney del caucho bruto en este caso (Ejemplo 1 de la Tabla 5) es más alta. La tensión a la rotura y la resistencia al desgarro del compuesto vulcanizado de sílice del Ejemplo 6 presentan mejor rendimiento en comparación con los Ejemplos 4 y 5, y también si se compara con el compuesto vulcanizado de sílice del Ejemplo 1 (caucho estándar con aceite de extensión) en la Tabla 5.

Otras propiedades importantes para la composición de los neumáticos son la abrasión, tan delta a 0 °C y tan delta a 60 °C, que significan la resistencia al desgaste (durabilidad), el agarre en mojado (seguridad) y la resistencia a la rodadura (economía de combustible), respectivamente. Los resultados de estas 3 propiedades de la Tabla 7 para el compuesto vulcanizado de sílice del Ejemplo 6 (caucho funcionalizado con aceite de soja epoxidado) presentan un mejor rendimiento en comparación con los compuestos vulcanizados de sílice de los Ejemplos 4 y 5, y también si se compara con el compuesto vulcanizado de sílice del Ejemplo 1 (caucho estándar con aceite de extensión) en la Tabla 5.

La mejora de las propiedades mencionadas para el compuesto vulcanizado de sílice del Ejemplo 6 es una indicación de una buena interacción polímero-aceite cuando ambos están funcionalizados, que es el producto de caucho funcionalizado extendido con aceite renovable funcionalizado de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite en el que el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado comprende del 15 al 50 % en peso, basado en el 100 % en peso del copolímero, de unidades de repetición a base de estireno, del 42 al 80 % en peso, basado en el 100 % en peso del copolímero, de unidades de repetición a base de butadieno, y del 5 al 43 % en peso basado en el 100 % en peso del copolímero, de unidades a base de al menos un monómero funcional y en el que el al menos un aceite extensor es a base de aceites vegetales.
2. El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite de la reivindicación 1, en el que el monómero funcional se polimeriza con el monómero de estireno y el monómero de butadieno para formar el copolímero funcionalizado, representando, por tanto, un terpolímero funcionalizado.
3. El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende del 0,3 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 5,0 % en peso y más preferentemente del 0,7 al 3,5 % en peso basado en el 100 % en peso del copolímero, de unidades a base del monómero funcional.
4. El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el copolímero funcionalizado tiene una viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100 °C) de 35 a 65, preferentemente de 40 a 60, y un peso molecular promedio (Pm), determinado mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) de 100.000 a 2.200.000 g/mol, preferentemente de 200.000 a 900.000 g/mol.
5. El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite de acuerdo con la reivindicación 1, en que el monómero funcional se injerta al copolímero.
6. El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el monómero funcional se selecciona del grupo que consiste en monómeros a base de acrilato, preferentemente metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilonitrilo, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltriisopropoxisilano o metacriloxisilano.
7. El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el aceite extensor se selecciona del grupo que consiste en soja, semilla de algodón, semilla de ricino, palma, semillas de lino, coco, girasol, pino, maíz, oliva, cacahuete, colza, canola, sésamo, salvado de arroz, aceites de jatrofa y mezclas de los mismos.
8. El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el aceite extensor está transesterificado, preferentemente epoxidado.
9. El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en el que el aceite extensor se utiliza en una cantidad de 25 a 42 phr, preferentemente 37,5 phr.
10. Un proceso para producir el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende:
 - (1a) polimerización en emulsión de estireno, butadieno y un monómero funcional utilizando un sistema tampón y controlando el pH del látex en el intervalo de 8,5 a 9,5 en donde el sistema tampón se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno ftalato disódico/dihidrógeno ortofosfato de sodio, ácido acético/acetato sódico, ácido bórico/tetraborato de sodio, fosfato de sodio disustituido/hidróxido de sodio, fosfato monosódico/ácido fosfórico, dihidrógeno ortofosfato de potasio/hidróxido de sodio, fosfato de disodio/ácido fosfórico, fosfato monosódico/hidróxido de sodio, ácido bórico/hidróxido de sodio, hidrógeno ftalato de dipotasio/dihidrógeno ortofosfato de potasio, dihidrógeno ortofosfato de potasio/hidróxido de sodio, tetraborato de sodio/ácido clorhídrico, carbonato de sodio/hidrogenocarbonato de sodio, fosfato de disodio/ácido fosfórico, fosfato de potasio/hidróxido de potasio, tetraborato de sodio/hidróxido de sodio, bicarbonato de sodio/hidróxido de sodio, hidrógeno ortofosfato de sodio/hidróxido de sodio, cloruro de potasio/hidróxido de sodio, o
 - (1b) injerto de un copolímero de estireno-butadieno obtenido por polimerización en emulsión de estireno y butadieno con un monómero funcional,
 - (1c) funcionalización directa de la cadena de polímero a través de la modificación de un ESBR común mediante la funcionalización de su cadena polimérica con grupos epóxido, y
 - (2) mezcla de dicho copolímero obtenido por (1a), (1 b) o (1 c) con al menos un aceite extensor a base de aceites vegetales, preferentemente aceite vegetal epoxidado.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el monómero funcional se selecciona del grupo que consiste en monómeros a base de acrilato, tales como metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo y similares, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo y similares, acrilonitrilo, metacriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropil-triisopropoxisilano, metacriloxisilano y similares.

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que el aceite extensor se selecciona del grupo que consiste en soja, semilla de algodón, semilla de ricino, palma, semillas de lino, coco, girasol, pino, maíz, oliva, cacahuete, colza, canola, sésamo, salvado de arroz, aceites de jatrofa y mezclas de los mismos.
- 5 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que se transesterifica el aceite extensor teniendo una mezcla de éster etílico de ácido graso del 5 al 60 % en peso, diglicérido del 40 al 80 % en peso y triglicérido del 0,01 al 99,9 % en peso, preferentemente dando la composición que consiste en éster etílico de ácido graso que varía del 35 al 48 %, diglicérido que varía del 50 al 75 % y triglicérido que varía del 0,01 al 50 % y, más preferentemente, dando la composición que consiste en éster etílico de ácido graso que varía del 40 al 44 %, diglicérido que varía del 56 al 60 % y triglicérido que varía del 0,01 al 4 % basado en el 100 % en peso de la mezcla.
- 10 14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que se epoxida el aceite extensor transesterificado de forma que tenga un grado de epoxidación del 2,5 % al 4,5 % y preferentemente del 3,3 al 3,5 %.
- 15 15. Una composición de caucho que comprende el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado extendido con aceite de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y al menos un negro de humo y/o al menos uno de sílice.
- 20 16. Uso de la composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 15 para la producción de artículos técnicos, preferentemente neumáticos, bandas de rodadura, cintas transportadoras, suelas de zapatos, tuberías, moquetas, mangueras y molduras.