

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 231**

51 Int. Cl.:

**C08L 21/00** (2006.01)

**C08K 5/10** (2006.01)

**C08K 5/54** (2006.01)

**C08L 3/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2013 PCT/EP2013/062592**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13189917**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2013 E 13732859 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 2861663**

54 Título: **Derivados vegetales como aceites extensores y biocargas en composiciones elastoméricas**

30 Prioridad:

**19.06.2012 IT MI20121067**

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

**21.02.2019**

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 2 701 231 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 vegetales como aceites extensores y biocargas en composiciones elastoméricas.

5 La presente invención se refiere a composiciones elastoméricas que contienen derivados vegetales como biocargas y derivados de aceite vegetal que actúan como aceites extensores.

Durante el procesamiento de cauchos tanto sintéticos como naturales, es una práctica común utilizar aceites extensores y cargas durante la fase de combinación.

10 Los aceites extensores, también definidos como aceites de proceso, presentan esencialmente un efecto plastificante y ayudan a mejorar la trabajabilidad del caucho, reducir los tiempos de mezclado, minimizar la cantidad de calor generado y maximizar la dispersión de componentes, aumentando al mismo tiempo la flexibilidad y elasticidad en frío de los productos vulcanizados sin efectos adversos sobre las propiedades físicas más importantes.

15 Las cargas se clasifican en cargas inertes o de refuerzo. En el caso de las cargas inertes, pueden proporcionar cambios en las propiedades tecnológicas de los productos vulcanizados, tales como la dureza y la densidad, por ejemplo. En el caso de las cargas de refuerzo, interactúan con las macromoléculas, formando parte de la construcción de la red elástica, y presentan efectos sobre las propiedades dinámicas y mecánicas de los productos vulcanizados.

Además, si se utilizan en cantidades significativas, los aceites extensores y las cargas aumentan el volumen del producto, reduciendo sus costes.

25 Como aceites extensores se utilizan normalmente aceites minerales derivados del procesamiento de petróleo, que pueden clasificarse en parafinas (alifáticos), naftenos (cicloalifáticos) y aromáticos. En el procesamiento de elastómeros, en particular para la producción de neumáticos, se utilizan de manera convencional extractos aromáticos conocidos como DAE (extractos aromáticos destilados), que sin embargo contienen compuestos aromáticos policíclicos (PCA) y en particular hidrocarburos poliaromáticos (PAH), que se consideran que son sustancias cancerígenas.

30 Sin embargo, la legislación europea reciente (Directiva 2005/69/CE) limita el contenido de hidrocarburos poliaromáticos (PAH) de los aceites extensores y los neumáticos. Una posible solución identificada es reemplazar los aceites aromáticos por aceites aromáticos y de parafina tratados para reducir el contenido en compuestos policíclicos, conocidos respectivamente como TDAE (extractos aromáticos destilados tratados) y MES (solvatos de extracción suave).

35 Por ejemplo, la patente US nº 6.984.687 (Goodyear) describe una composición de elastómero que contiene de 5 a 70 partes por peso (phr) de un aceite extensor caracterizado por una temperatura de transición vítrea de entre -80 y -40°C, un contenido en compuestos policíclicos aromáticos de menos del 3% y un contenido en compuestos aromáticos total que es en cualquier caso menor del 20% en peso. Los aceites extensores que presentan un contenido en PCA bajo descritos en esta patente son MES y aceites nafténicos pesados.

40 Otra solución se representa reemplazando aceites minerales por aceites de origen natural y renovable, en particular aceites vegetales y sus derivados. Ejemplos de aceites vegetales que pueden utilizarse como aceites extensores en composiciones de elastómero son las mezclas de triglicéridos que contienen estructuras oligoméricas complejas descritas en la solicitud de patente PCT/EP2011/073492.

45 En lo que respecta a las cargas de refuerzo, tales como el negro de carbono o cargas "blancas" (como la sílice), que se utilizan comúnmente en las formulaciones de elastómero, ambas pueden reemplazarse por lo menos parcialmente por cargas de origen renovable, y en particular de origen vegetal. Con el fin de realizar mejor su función, estas cargas de origen vegetal requieren que estén presentes agentes de acoplamiento en la formulación, al igual que las sílices. Estos agentes de acoplamiento normalmente comprenden organosilanos.

50 La solicitud de patente EP 1 544 243 de Goodyear describe composiciones de elastómero para neumáticos que contienen una combinación de aceite de soja y un material compuesto de almidón/plastificante en presencia de negro de carbono y/o sílice y un agente de acoplamiento. Una combinación de este tipo posibilita lograr composiciones de elastómero que presentan propiedades físicas que son comparables con las de las composiciones de elastómero convencionales que presentan aceites extensores de origen de petróleo y negro de carbono.

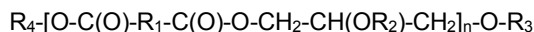
55 La presente invención se refiere a composiciones elastoméricas que contienen derivados de aceite vegetal particulares como aceites extensores, junto con cantidades específicas de biocarga. De hecho, se ha descubierto sorprendentemente que es posible utilizar una combinación de estos derivados de aceite vegetal (incluso como reemplazo parcial para aceites extensores convencionales para elastómeros) y estas biocargas (como un reemplazo parcial para cargas de refuerzo tales como negro de carbono y sílice), mejorando de manera apreciable algunas propiedades mecánicas y manteniendo las otras propiedades de las composiciones de elastómero sustancialmente

sin cambios, con ventajas significativas no sólo desde el punto de vista económico.

En particular, un objeto de esta invención son composiciones elastoméricas que comprenden por lo menos un elastómero, por lo menos un derivado de aceite vegetal (A), por lo menos una biocarga de origen vegetal (B) y por lo menos un agente de acoplamiento (C), en que

(A) se selecciona de uno o más de los siguientes grupos:

A1) mezclas de triglicéridos obtenidos a partir de aceites vegetales que comprenden una o más de las siguientes estructuras oligoméricas:



en la que

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

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

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

$R_4$  es un grupo alquilo,

$n$  es un número entero igual a o mayor que 2,

teniendo dichas mezclas de triglicéridos un peso molecular medio en número ( $M_n$ ) de entre 800 y 10000 Da,

A2) triglicéridos de uno o más ácidos carboxílicos de cadena larga que comprenden por lo menos un ácido carboxílico que contiene grupos hidroxilo vecinales;

A3) ésteres de poliol que presentan por lo menos un ácido monocarboxílico  $C_6-C_{24}$  y por lo menos un ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$ , siendo estos ésteres diferentes de los triglicéridos;

(B) comprende almidón complejado con polímeros que contienen grupos hidrófilos intercalados con secuencias hidrófobas y presentes en cantidades de entre 1 y 50 partes por 100 partes de elastómero;

(C) comprende organosilanos.

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

Mediante el término elastómero quiere decirse cauchos naturales (NR) así como cauchos sintéticos. Los ejemplos de cauchos sintéticos son cauchos basados en dieno tales como copolímeros de vinilareno-dieno conjugado (por ejemplo SBR, caucho de estireno/butadieno), polímeros de dieno (por ejemplo polibutadieno, isopreno), copolímeros de etileno-propileno, en particular 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 polares de nitrilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno (NBR) y cauchos de estireno-isopreno-estireno (SIS).

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

En una forma de realización preferida, el elastómero comprende cauchos naturales o copolímeros aleatorios de vinilareno-dieno conjugado.

Ejemplos típicos de vinilarenos son 2-vinilnaftaleno, 1-vinilnaftaleno, estireno y compuestos alquilados correspondientes. En la forma de realización preferida el vinilareno es estireno.

Los dienos conjugados son 1,3-dienos que presentan de 4 a 12 átomos de carbono, preferentemente desde 4 hasta 8 átomos de carbono. Ejemplos de estos dienos son 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno (piperileno), 2-metil-3-etil-1,3-butadieno, 1,3-octadieno. En la forma de realización preferida, los monómeros de dieno conjugado se seleccionan de 1,3-butadieno e isopreno, preferentemente 1,3-butadieno.

En el resto de la descripción se hará referencia a estireno como vinilareno típico y a butadieno como dieno conjugado típico, sin restringirse sin embargo a estos compuestos.

Mediante el término “copolímero aleatorio de estireno-butadieno” se hace referencia a copolímeros de estireno-butadieno en que el contenido en estireno en forma de bloques constituye el 10% o menos con respecto al estireno unido, tal como se mide mediante el método de descomposición oxidativa descrito por I.M. Kolthoff *et al.*, J. Polymer Science, Vol. 1, página 429 (1946), o más recientemente por Viola *et al.* (Sequence distribution of styrene-butadiene copolymers by ozonolysis, high performance liquid chromatographic and gas chromatographic-mass spectrometric techniques, J. Chromatography A, 117 (1994)).

Los copolímeros aleatorios de estireno-butadieno anteriores presentan un contenido en estireno del 15 al 50% en peso, preferentemente desde el 20 hasta el 50% en peso.

Tal como se conoce, el butadieno puede unirse a la cadena polimérica como enlaces cis-1,4 (enlaces cis), enlaces trans-1,4 (enlaces trans) y enlaces 1,2 (unidad de vinilo). El contenido en unidades de vinilo se define como la razón entre la cantidad de unidades de vinilo y la suma de enlaces cis, trans y vinilo. El contenido en unidades de vinilo de la parte de dieno del copolímero aleatorio de estireno-butadieno es preferentemente de entre el 10 y el 80%. La concentración de unidades de vinilo anterior puede distribuirse uniformemente a lo largo de la cadena polimérica y puede aumentar o disminuir a lo largo de la cadena.

Pueden obtenerse copolímeros aleatorios de estireno-butadieno conjugados por medio de dos procedimientos diferentes: a partir de disolución o en emulsión.

En lo que se refiere a los procedimientos de disolución, se realizan preferentemente a través de polimerización aniónica iniciada por alquilos de litio en disolventes hidrocarbonados. El peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) que puede medirse mediante cromatografía de exclusión es de entre 50000 y 1000000, con una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de desde 1 hasta 10. Preferentemente, el  $M_w$  es de desde 300000 hasta 800000 y la  $M_w/M_n$  es de desde 1 hasta 5, más preferentemente desde 1 hasta 3. Los copolímeros de estireno-butadieno presentan un contenido en estireno de entre el 15 y el 50% en peso, preferentemente entre el 20 y el 45% en peso, mientras que el contenido en unidades de vinilo se encuentra entre el 10 y el 80% en peso, preferentemente entre el 20 y el 70%. La estructura molecular es lineal o ramificada, obteniéndose esta última haciendo que los grupos activos terminales reaccionen con agentes de acoplamiento tales como tetracloruro de silicio, tetracloruro de estaño u otros agentes de acoplamiento de grupos multifuncionales según la técnica conocida al final de la polimerización. La viscosidad de Mooney del polímero no extendido con aceite ML(1+4) a 100°C es de desde 30 hasta 200 unidades de Mooney (MU), preferentemente desde 50 hasta 150, mientras que el polímero correspondiente extendido con aceites extensores presenta una viscosidad de Mooney en el intervalo de 30-120 MU a 100°C.

En lo que se refiere a los procedimientos de emulsión, se realizan preferentemente a través de polimerización por radicales libres; en este caso la estructura es ramificada debido a las reacciones de transferencia en la cadena molecular durante la fase de propagación. La cantidad de estireno es de entre el 20 y el 50%, mientras que la cantidad de unidades de vinilo es de entre el 15 y el 25% dependiendo de la temperatura de síntesis. La viscosidad de Mooney del polímero extendido con aceites extensores presenta valores en el intervalo de 30-120 MU a 100°C.

Haciendo referencia al componente A), los derivados de aceite vegetal según esta invención se caracterizan por un peso molecular relativamente bajo. Preferentemente, el peso molecular medio se encuentra por debajo de 10000 g/mol. Estos derivados de aceite vegetal también se caracterizan por alta estabilidad térmica y oxidativa y estabilidad a la hidrólisis.

Haciendo referencia al grupo A1,  $R_1$  es preferentemente un alquileo  $C_6-C_{11}$ , prefiriéndose particularmente los alquilenos  $C_6$ ,  $C_7$  y/o  $C_{11}$ . Los dos o más  $R_1$  en la estructura pueden ser diferentes entre sí.

$R_2$  representa residuos de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$  o residuos de ácido monocarboxílico  $C_6-C_{24}$  o una mezcla de los mismos. Los dos o más  $R_2$  en la estructura pueden diferir entre sí.

$R_3$  representa residuos de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$  o residuos de ácido monocarboxílico  $C_6-C_{24}$ .

Cuando  $R_2$  y/o  $R_3$  representan residuos de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$ , los grupos ácido libres en los residuos de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$  se esterifican con monoalcoholes  $C_1-C_{12}$  lineales o ramificados.

Se prefieren particularmente monoalcoholes de cadena corta tales como por ejemplo alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico y alcohol butílico. El alcohol etílico y el alcohol butílico son particularmente ventajosos.

$R_4$  es preferentemente un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$  lineal o ramificado, más preferentemente un grupo alquilo  $C_2$  o  $C_4$ .

En el caso del grupo A1) de derivados de aceite vegetal, por ácidos dicarboxílicos  $C_6-C_{24}$  quieren decirse diácidos alifáticos, preferentemente del tipo alfa-omega. Se prefieren particularmente ácido subérico, ácido azelaico, ácido brasílico y sus mezclas.

En el caso del grupo A1) de derivados de aceite vegetal, por ácidos monocarboxílicos C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> quiere decirse monoácidos que pueden tener una o más insaturaciones a lo largo de la cadena, y que pueden estar o no sustituidos.

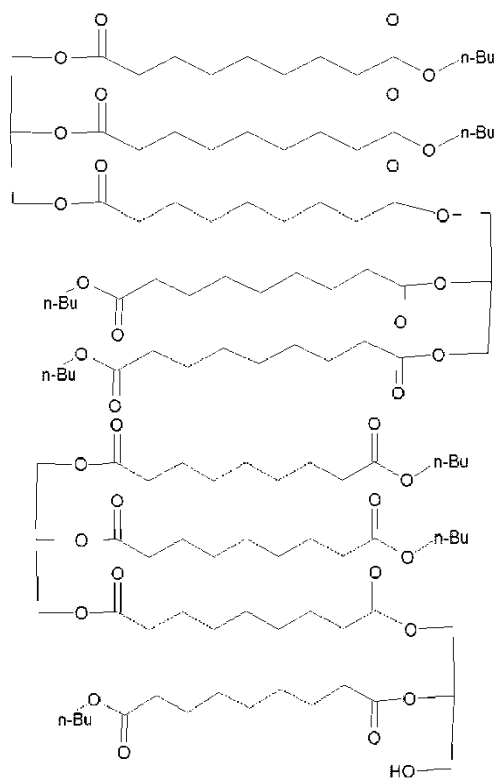
5 Los ácidos monocarboxílicos no sustituidos preferidos son monoácidos que presentan una longitud de cadena de C<sub>9</sub>-C<sub>24</sub>; se prefieren particularmente los ácidos palmítico, esteárico, oleico, araquídico, behénico o lignocérico.

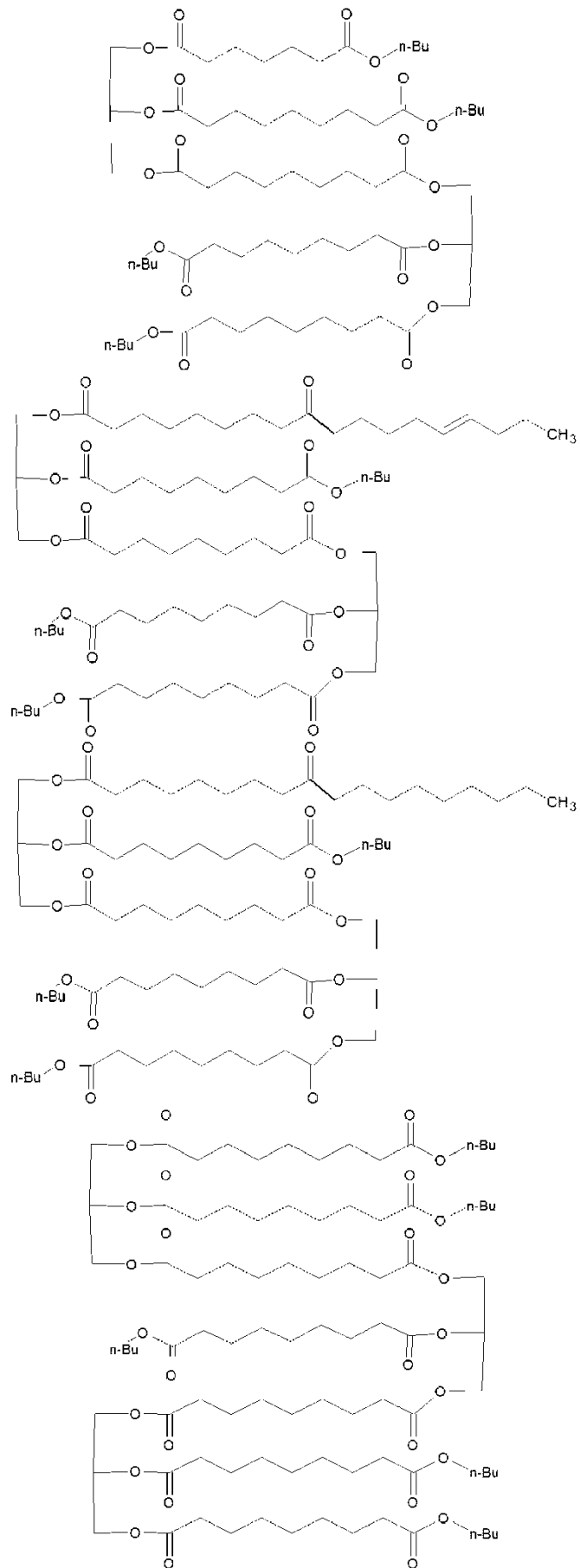
10 Los ácidos monocarboxílicos sustituidos preferidos son ácidos monocarboxílicos de cadena larga con uno o más grupos cetona o grupos hidroxilo en una posición no terminal, y entre ellos, se prefieren particularmente ácidos carboxílicos C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> que contienen por lo menos un grupo cetona o hidroxilados C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> que contienen por lo menos un grupo hidroxilo secundario. Ejemplos de ácidos monocarboxílicos sustituidos preferidos son ácido 9-hidroxiesteárico, ácido 9-cetoesteárico, ácido 10-cetoesteárico y ácido 10-hidroxiesteárico.

15 Estos ácidos monocarboxílicos sustituidos pueden contener dos grupos hidroxilo adyacentes o un grupo hidroxilo adyacente a un grupo cetona. Si están presentes dos grupos hidroxilo, se prefieren los ácidos dihidroxipalmítico, dihidroxisteárico, dihidroxioleico, dihidroxiaaraquídico y dihidroxibehénico; se prefiere particularmente el ácido 9,10-dihidroxiesteárico.

20 Ventajosamente, las estructuras oligoméricas según la invención son ésteres diméricos o triméricos de triglicéridos en que el número de unidades repetidas (n) es de 2 o 3.

25 Se prefieren particularmente los ésteres diméricos y triméricos de triglicéridos que contienen residuos de ácido dicarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>. Ejemplos de ésteres diméricos y triméricos preferidos se ilustran mediante las estructuras siguientes:





Otros ejemplos de estructuras oligoméricas según la invención presentan  $R_1$  = alquilenos  $C_7$ ,  $R_4$  = alquilos  $C_4$ ,  $n = 2$  y seleccionándose  $R_2$  y  $R_3$  independientemente de los siguientes grupos:

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

Los derivados de aceite vegetal del grupo A1 según esta invención pueden contener triglicéridos monoméricos que contienen por lo menos un residuo de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$ . Se prefieren particularmente los triglicéridos monoméricos que contienen dos residuos de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$ , siendo dichos ácidos dicarboxílicos iguales o diferentes. También se prefieren 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  $C_6-C_{24}$  que presenta por lo menos un grupo cetona y/o por lo menos un grupo hidroxilo. Los residuos de ácido carboxílico presentes en dichos triglicéridos monoméricos están esterificados con monoalcoholes  $C_1-C_{12}$  lineales o ramificados.

20 Preferentemente, las mezclas de triglicéridos (grupo A1 de derivados de aceite vegetal según esta invención) también contienen oligogliceroles tales como diglicerol y triglicerol y sus ésteres con ácidos mono o dicarboxílicos. Se prefieren los ésteres de diglicerol y triglicerol que comprenden uno o más ácidos dicarboxílicos  $C_6-C_{24}$ . También se prefieren los ésteres de diglicerol y triglicerol que comprenden por lo menos un ácido monocarboxílico saturado o insaturado que contiene uno o más grupos hidroxilo y/o un grupo cetona.

25 Las mezclas de triglicéridos que comprenden una o más estructuras oligoméricas en el grupo A1) de aceites vegetales presentan preferentemente un  $M_n$  de entre 800 y 5000 Da, una viscosidad cinemática de entre 5 y 400 cSt a 100°C y una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de entre -85°C y -40°C, más preferentemente de entre -80°C y -50°C e incluso más preferentemente de entre -78°C y -60°C. El peso molecular medio en número ( $M_n$ ) se determina mediante análisis de GPG tras calibración con patrones de poliestireno

La viscosidad cinemática se calcula como la razón entre la viscosidad dinámica (medida a 100°C utilizando un medidor rotacional de la viscosidad HAAKE VT 500 dotado de un rotor MV1) y la densidad.

35 La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se determina mediante calorimetría diferencial de barrido en una sola ejecución a desde -100°C hasta 30°C con una velocidad de cambio de temperatura de 20°C/min.

Dichas mezclas de triglicéridos presentan preferentemente una densidad, determinada pesando 100 ml de dichas mezclas a 100°C, de entre 0,90 y 1,05 g/cm<sup>3</sup>.

40 Ventajosamente, el índice de acidez de las mezclas es menor de 50, preferentemente menor de 10 y más preferentemente menor de 5 mg de KOH/g. Mediante índice de acidez quiere decirse la cantidad de KOH expresada en mg utilizada para neutralizar la acidez de 1 g de sustancia. La determinación se realiza según la regla ASTM D974-07 en presencia de fenolftaleína.

45 El grado de insaturación de las mezclas de triglicéridos, expresado en el índice de  $I_2$  y determinado mediante titulación según el método de Wijs, es preferentemente de entre 0 y 140 g de  $I_2/100$  g.

50 El índice de saponificación de las mezclas de triglicéridos, que se entiende que es la cantidad de KOH expresada en mg consumidos en la saponificación de 1 gramo de sustancia, es preferentemente de entre 150 y 500 mg de KOH/g. Se determina mediante titulación del KOH residual tras saponificación por reflujo durante 60 minutos frente a HCl en presencia de fenolftaleína.

55 El índice de hidroxilo de las mezclas de triglicéridos se encuentra preferentemente entre 10 y 100 mg de KOH/g. Es el número de mg de hidróxido de potasio equivalente al contenido de hidroxilo de 1 g de sustancia.

60 Las mezclas de triglicéridos que comprenden una o más estructuras oligoméricas de aceites vegetales en el grupo A1 son insolubles en agua hirviendo. Sin embargo, estas mezclas son completamente solubles en dietil éter, alcohol etílico, acetona y cloroformo a temperatura ambiente. También se caracterizan por alta estabilidad a la hidrólisis.

65 Las mezclas de triglicéridos que comprenden una o más estructuras oligoméricas (grupo A1 de derivados de aceite vegetal según la invención) pueden prepararse tal como se describe en la solicitud de patente internacional titulada "Complex oligomeric structures" (PCT/EP2011/073492), incorporándose el contenido de esa solicitud en la presente memoria como referencia.

Haciendo referencia al grupo A2) de derivados de aceite vegetal según esta invención (triglicéridos de uno o más ácidos carboxílicos de cadena larga que comprenden por lo menos un ácido carboxílico que contiene grupos hidroxilo vecinales), se prefiere particularmente el producto de oxidación parcial o total de aceites vegetales con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Los derivados obtenidos según los procedimientos descritos en las solicitudes de patente WO/2008138892 y MI2009A002360 se consideran a modo de ejemplo. Los derivados de aceite de girasol y en particular de aceite de girasol que presentan un alto contenido en ácido oleico (HOSO) son de particular interés.

Haciendo referencia al grupo A3) de derivados de aceite vegetal según esta invención (ésteres de poliol con por lo menos un ácido monocarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> y por lo menos un ácido dicarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, siendo dichos ésteres diferentes de los triglicéridos), se prefieren particularmente polioles tales como neopentilglicol, trimetilolpropano y pentaeritritol y en cualquier caso polioles que contienen sólo grupos hidroxilo primarios. Ventajosamente, estos ésteres contienen ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos en razones preferentemente de entre 2:1 y 10:1. Los ácidos monocarboxílicos presentan cadenas C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>; los ácidos dicarboxílicos presentan cadenas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>.

Los derivados de aceite vegetal según esta invención pueden utilizarse como aceites extensores para elastómeros como tales, o mezclados con aceites minerales y/o naturales. Estas mezclas contienen preferentemente el 15-45% en peso de derivados de aceite vegetal. Los aceites minerales pueden ser de tipo de parafina, nafténico o aromático y sus mezclas. Ejemplos de aceites minerales son DAE, TDAE y MES y RAE (extracto aromático residual). Mediante aceites naturales quiere decirse todos los aceites no derivados del petróleo, de origen animal (por ejemplo, aceite de ballena y pescado) y de origen vegetal.

Entre los aceites naturales, se prefieren particularmente los aceites vegetales tales como por ejemplo: aceite de cacahuete, aceites de *Brassicaceae*, aceites de cáñamo, cártamo y coco, aceites de girasol que presentan diversos contenidos oleicos, aceites de *Jatropha*, linaza, oliva, macadamia, mahua, nim, palma, semilla de amapola, pongamia, ricino y arroz y son particularmente preferidos los aceites de las semillas del árbol de caucho (*Hevea brasiliensis*), aceites de maíz, mostaza, sésamo y grano de uva.

Los aceites extensores pueden estar presentes en una mezcla en una cantidad de entre 1 y 75 partes por 100 partes de caucho, preferentemente de entre 7 y 50 y más preferentemente de entre 10 y 40 partes de aceite por 100 partes de caucho.

Con referencia a las biocargas de origen vegetal (B) según la invención, mediante el término biocarga quiere decirse una mezcla que comprende almidón complejado con polímeros que contienen grupos hidrófilos intercalados con secuencias hidrófobas. Mediante almidón complejado quiere decirse un almidón que en el espectrómetro de rayos X presenta una o más formas cristalinas que pueden asociarse con uno o más picos de difracción tal como se enumera a continuación:

Forma cristalina	VH (2θ )	VA (2θ)	EH (2θ)
	7,4 (±0,3)	7,7 (±0,3)	7,0 (±0,2)
	12,8 (±0,2)	13,5 (±0,4)	12,0 (±0,3)
	16,7 (±0,2)	15,7 (±0,1)	13,1 (±0,3)
	18,3 (±0,2)	17,6 (±0,1)	18,2 (±0,4)
	19,7 (±0,3)	19,3 (±0,2)	24,9 (±0,2)
	22,2 (±0,2)	20,8 (±0,2)	
	24,9 (±0,2)	23,7 (±0,1)	
		26,4 (±0,1)	
		27,5 (±0,1)	
		28,6 (±0,1)	

Preferentemente, el almidón complejado es almidón desestructurado. En el significado de esta invención, mediante almidón desestructurado quiere decirse un almidón de cualquier tipo tratado de tal modo que ha perdido sustancialmente su estructura granular negativa. En lo que se refiere a la estructura granular negativa del almidón, esto puede identificarse ventajosamente mediante microscopía óptica de contraste de fases.

El almidón es almidón nativo, tal como por ejemplo almidón de maíz, patata, arroz o tapioca, o almidón que se ha modificado física o químicamente tal como por ejemplo almidón etoxilado, acetato de almidón o hidroxipropilato de almidón, almidón reticulado, almidón oxidado, almidón dextrinizado, dextrina y mezclas de los mismos.

En lo que se refiere a los polímeros que contienen grupos hidrófilos intercalados con secuencias hidrófobas, estos son preferentemente insolubles en agua. Estos polímeros se seleccionan ventajosamente de:

- copolímeros de etileno con alcohol vinílico, acetato de vinilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, anhídrido maleico, metacrilato de glicidilo y mezclas de los mismos;
- copolímeros de acetato de vinilo/alcohol vinílico;



- poliamidas 6-6, 6-9 o 12 alifáticas, poliuretanos alifáticos, poliésteres alifáticos y alifáticos/aromáticos, copolímeros aleatorios o de bloque de poliuretano/poliamida, poliuretano/poliéter, poliuretano/poliéster, poliamida/poliéster, poliamida/poliéter, poliéster/poliéter, poliurea/poliéster, poliurea/poliéter, poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico), policaprolactona/uretano en que el peso molecular de los bloques de policaprolactona comprende entre 300 y 3000.

También pueden utilizarse mezclas de dichos polímeros.

De los polímeros que contienen grupos hidrófilos intercalados con secuencias hidrófobas, los preferidos son copolímeros de etileno con alcohol vinílico, acetato de vinilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, anhídrido maleico y mezclas de los mismos.

Entre estos, se prefieren particularmente los copolímeros de etileno con alcohol vinílico y con ácido acrílico.

En el caso de los copolímeros de etileno con alcohol vinílico, estos contienen preferentemente el 20-50% de unidades de etileno en moles.

En el caso de los copolímeros de etileno con ácido acrílico, estos contienen preferentemente el 70-99% en peso de unidades de etileno.

Un ejemplo de una biocarga de origen vegetal comprende ventajosamente los complejos basados en almidón descritos en la patente EP 1 127 089 B1, incorporada a la presente memoria como referencia.

Los productos comercializados por Novamont S.p.a. como MATER-BI 2030/3040 y MATER-BI 1128 RR pueden utilizarse ventajosamente como biocargas según esta invención.

Las biocargas de origen vegetal pueden añadirse a la composición de elastómero durante la fase de combinación en forma de gránulos o en forma de una dispersión.

La utilización de tales biocargas en composiciones de elastómero hace que el trabajo del material sea más fácil. De hecho, se ha observado que la utilización de estas biocargas en presencia de un agente de acoplamiento favorece la dispersión de cargas de refuerzo que comprenden negro de carbono o cargas minerales, de manera preferible, pero no exclusivamente, sílice precipitada.

En el caso en que la carga de refuerzo elegida sea sílice, puede utilizarse cualquier tipo de sílice, por ejemplo sílice anhidra obtenida mediante precipitación de silicato de sodio que presenta un tamaño en el intervalo 20-80 nm y un área superficial de 35-150 m<sup>2</sup>/g. La cantidad de sílice está en el intervalo de 10 a 150 phr, preferentemente desde 15 hasta 120 phr.

Se ha observado sorprendentemente que la sustitución total o parcial del aceite extensor de origen fósil con derivados de aceite vegetal según esta invención da lugar a una mejora adicional en las propiedades mecánicas y dinámico-mecánicas, con referencia particular a una resistencia a la rodadura menor, en las composiciones de elastómero en que una proporción de la carga de refuerzo que comprende negro de carbono o cargas minerales se reemplaza por biocarga.

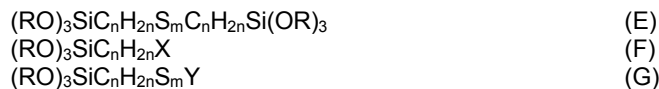
En general, los productos vulcanizados que contienen proporciones minoritarias de biocarga junto con cargas de refuerzo que comprenden, como ejemplo no limitativo, sílice precipitada, en que la fracción en peso de la carga total con respecto a la mezcla es constante, presentan una menor viscosidad de Mooney del compuesto, mejores valores de módulo elástico, mejor dispersión de carga (tal como se muestra por el cambio en el factor de predicción de la resistencia a la rodadura), una tendencia mejorada en las propiedades de resistencia a la tracción final (resistencia a la tracción final y elongación) y una disminución en la densidad en comparación con mezclas que contienen sólo cargas de refuerzo.

Este efecto se encuentra en composiciones que presentan cantidades de biocarga de entre 1 y 50 partes por 100 partes de caucho, preferentemente de entre 3 y 40 partes por 100 partes de caucho y más preferentemente de entre 5 y 30 partes por 100 partes de caucho.

Haciendo referencia al agente de acoplamiento (C) según la invención, los organosilanos se refieren a los utilizados comúnmente en composiciones de elastómero en presencia de cargas de refuerzo tales como sílice. Estos presentan la función de estabilizar un enlace de naturaleza química o física entre el elastómero o los elastómeros y la carga, mejorar la dispersión de esta última y garantizar buenas propiedades mecánicas para las composiciones de elastómero.

Los organosilanos típicos son trialcóxisilanos o un dialcóxisilano que presenta grupos funcionales. En la forma de realización preferida, el agente de acoplamiento presenta una de las tres fórmulas generales mostradas a

continuación (E, F, G):



5 en que R representa un grupo alquilo que presenta desde 1 hasta 4 átomos de carbono, siendo las tres R iguales o diferentes entre sí;

"n" representa un número entero desde 1 hasta 6;

10 "m" representa un número entero desde 1 hasta 6;

X representa un grupo mercaptano, un grupo amina, un grupo vinilo, un grupo nitroso, un grupo imida, un átomo de cloro o un grupo epoxi;

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

20 Se prefieren los organosilanos que presentan por lo menos un átomo de azufre, en particular debido a su reactividad hacia caucho parcialmente hidrogenado durante la fase de vulcanización. En particular, se prefieren particularmente organosilanos seleccionados de tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo),  $\gamma$ -mercaptopropil-metoxisilano; 3-tiocinatópropil-trietoxisilano; tetrasulfuro de trimetoxisilil-propilmercapto-benzotriazol. La cantidad de agente de acoplamiento se encuentra en el intervalo de desde 0,1 hasta 20 phr.

25 La composición de elastómero que constituye el objeto de la presente invención puede contener otras cargas que pueden ser o bien cargas inertes o bien cargas de refuerzo. Los ejemplos de cargas inertes son caolín, baritas, arcilla, talco, calcio y magnesio, carbonatos de hierro y plomo, hidróxido de aluminio, tierra de diatomeas, sulfato de aluminio y sulfato de bario.

#### **Ejemplos de cargas de refuerzo son negro de carbono y sílices.**

30 En lo que se refiere al negro de carbono, es el negro de carbono habitual utilizado para reforzar elastómeros. La cantidad de negro de carbono se encuentra en el intervalo de 10 a 150 phr, preferentemente desde 10 hasta 100 phr, incluso más preferentemente desde 15 hasta 80 phr. En la forma de realización preferida, el negro de carbono presenta un área superficial específica determinada mediante el método de absorción de nitrógeno de entre 40 y 150 m<sup>2</sup>/g y un índice de absorción de DBP (ftalato de dibutilo) determinado según la regla ASTM-D-2414 de 35 entre 70 y 180 ml/100 g. Es preferible que el negro de carbono esté en forma de partículas más pequeñas que presentan buena capacidad de absorción de aceite. Incluso más preferible es un negro de carbono en que se han introducido grupos -OH sobre su superficie, ya que estos grupos son reactivos hacia el agente de acoplamiento de organosilano.

40 En lo que se refiere a la sílice, puede utilizarse cualquier tipo de sílice, por ejemplo sílice anhídrica obtenida mediante precipitación de silicato de sodio que presenta un tamaño en el intervalo de dese 20-80 nm y un área superficial de 35-150 m<sup>2</sup>/g. La cantidad de sílice se encuentra en el intervalo de desde 10 hasta 150 phr, preferentemente desde 15 hasta 120 phr.

45 Otros materiales de refuerzo incluyen compuestos inorgánicos tales como carbonato de calcio activado o compuestos orgánicos tales como resinas que presentan un alto contenido en estireno y resina de fenol-formaldehído. Los materiales de refuerzo mencionados anteriormente pueden estar presentes en cantidades por debajo de 80 partes en peso por 100 partes de material de elastómero.

50 Según un aspecto de esta invención, el aceite extensor se añade durante la preparación industrial del elastómero. Por ejemplo, en el caso de los copolímeros de elastómero obtenidos mediante polimerización aniónica en disolución, el aceite extensor puede añadirse a la disolución de polímero, preferentemente seguido por aditivos tales como antioxidantes. Ventajosamente, al final de la polimerización aniónica en disolución, el disolvente se retira en baños calentados por vapor con agitación. En el caso de los copolímeros de elastómero obtenidos mediante polimerización 55 por radicales libres, los aceites extensores pueden añadirse ventajosamente a la emulsión acuosa, seguido preferentemente por aditivos como es habitual, mediante la retirada del disolvente tras la coagulación a través de la adición de ácido sulfúrico. Entonces se seca el caucho por medio de prensas extrusoras mecánicas o estufas calentadas y se le da forma posteriormente como bolas.

60 Según otro aspecto de esta invención, el aceite extensor se añade a la composición de elastómero durante la fase de combinación.

Durante la fase de combinación, puede añadirse lo siguiente al elastómero además del aceite extensor y las cargas:

agentes de vulcanización (por ejemplo azufre) y acelerantes, activadores, retardantes de vulcanización, ácidos orgánicos, antioxidantes, coadyuvantes de procedimiento y otros aditivos, tal como se conoce en la materia.

5 En lo que se refiere a los agentes de vulcanización, estos son azufre o un compuesto que contiene azufre. Compuestos típicos que contienen azufre son monoclورو de azufre, dicloruro de azufre, un disulfuro, un polisulfuro. El compuesto de vulcanización preferido es azufre. La cantidad de agente de vulcanización se encuentra entre 0,1 y 10 phr. También puede utilizarse un acelerador de vulcanización, un activador y un agente de reticulación junto con el agente de vulcanización. Los aceleradores de vulcanización incluyen derivados de amoniaco-aldehído, amina-aldehído y guanidina, derivados de tiazol, compuestos de amidosulfeno, tioureas, tiouramas, ditiocarbamatos y xantatos.

10 Los activadores típicos son óxido de cinc y ácido esteárico.

15 Los ejemplos típicos de agentes de reticulación incluyen derivados de oxima, nitrosoderivados, poliaminas, además de un iniciador de radicales libres tal como un peróxido orgánico y un azoderivado.

20 En lo que se refiere a los antioxidantes o agentes antienviejecimiento, estos incluyen derivados de amina tales como difenilamina y p-fenilendiamina, quinolina y derivados de hidroquinona, monofenoles, difenoles, tiobisfenoles, fenoles impedidos y ésteres de ácido fosfórico. Estos compuestos y sus correspondientes mezclas pueden utilizarse dentro del intervalo de desde 0,001 hasta 10 partes en peso por 100 partes de material de elastómero.

En lo que se refiere a los otros materiales, estos se conocen bien en la materia y pueden utilizarse según las necesidades.

25 La composición de elastómero según la invención puede mezclarse, conformarse y vulcanizarse posteriormente según métodos conocidos.

La composición de elastómero que contiene derivados de aceite vegetal que constituye el contenido de esta invención puede aplicarse a la producción de neumáticos en particular.

30 Según lo que se ha descrito anteriormente, un aspecto particular de esta invención se refiere a una composición de elastómero en bruto que comprende, siendo las partes totales de elastómeros (a1) + (a2) contenidas en la composición mencionada anteriormente igual a 100:

- 35 • (a1) desde el 30 hasta el 90% en peso de un copolímero de elastómero aleatorio vinilareno-dieno conjugado;
- (a2) desde el 10 hasta el 70% en peso, preferentemente desde el 20 hasta el 60% en peso, de uno o más cauchos de dieno;
- 40 • (b) desde 10 hasta 150 phr, preferentemente desde 15 hasta 120 phr, de sílice;
- (c) desde 1 hasta 50 phr, preferentemente desde 5 hasta 30 phr, de una biocarga de origen vegetal que comprende almidón complejado con polímeros que contienen grupos hidrófilos intercalados con secuencias hidrófobas;
- 45 • (d) desde 1 hasta 50 phr de un derivado de aceite vegetal seleccionado de uno o más de los grupos A1, A2 o A3 según esta invención o sus mezclas con otros aceites minerales y/o naturales;
- 50 • (e) desde 0,1 hasta 20 phr de un agente de acoplamiento basado en silano;
- (f) desde 0,1 hasta 10 phr de un agente de vulcanización.

La composición de elastómero de esta invención también puede contener opcionalmente negro de carbono (g) en cantidades de desde 10 hasta 150 phr.

55 Las phr (partes por cien partes en peso de caucho o elastómero) de indicación mencionadas anteriormente corresponden al modo normal de expresar la composición de los cauchos en la industria.

60 Según este aspecto particular de esta invención, el copolímero de elastómero aleatorio de vinilareno-dieno conjugado (a1) es preferentemente un copolímero de estireno-butadieno. Presenta un peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) de desde 50000 hasta 1000000 y una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de desde 1 hasta 10, preferentemente  $M_w$  es desde 300000 hasta 800000 y  $M_w/M_n$  es desde 1 hasta 5, más preferentemente desde 1 hasta 3. La viscosidad de Mooney del polímero no extendido con aceite  $ML_{1+4}$  (100°C) es de desde 30 hasta 200, preferentemente desde 50 hasta 150, mientras que el correspondiente polímero extendido con aceites extensores preferentemente no aromáticos presenta una viscosidad de Mooney dentro del intervalo de 30-120 a 100°C.

65

De nuevo según este aspecto, el componente (a2) de la composición según esta invención, es decir el caucho de dieno, es un elastómero seleccionado del grupo que comprende caucho natural, polibutadieno, poliisopreno, copolímero de estireno-butadieno, copolímero de estireno-isopreno y copolímero de butadieno-isopreno. Si se utiliza polibutadieno como componente (a2), es preferible que este se seleccione de cis-1,4-polibutadieno y polibutadieno con alto contenido en vinilo (contenido en vinilo de desde el 40% hasta el 90%) y mezclas correspondientes. Si el componente (a2) es un poliisopreno, es preferible que este sea un cis-1,4-poliisopreno con un porcentaje de cis-1,4 de más del 90% en peso. El componente (a2) con respecto a la suma (a1)+ (a2) se encuentra dentro del intervalo de desde el 10 hasta el 70% en peso, preferentemente desde el 20 hasta el 60% en peso.

En lo que se refiere al componente (b) según este aspecto particular de esta invención, es decir la sílice, puede utilizarse cualquier tipo de sílice.

La composición de elastómero en bruto según esta invención puede prepararse mezclando los componentes (a)-(e), cualquier negro de carbono y agentes de formulación utilizando los equipos habituales utilizados para mezclar compuestos de elastómero, por ejemplo mezcladores de rodillos, mezcladores internos de Banbury o prensas extrusoras. Posteriormente se conforma la mezcla y luego se vulcaniza. Los componentes pueden mezclarse en una sola fase o en diversos pasos. En este último caso, una primera mezcla comprende mezclar en primer lugar los componentes de elastómero (a1) y (a2), la sílice (b) y el agente de acoplamiento (e) y cualquier negro de carbono (g) y los otros aditivos en un mezclador interno de tipo Banbury y luego los agentes de vulcanización (f) y los acelerantes en un mezclador de rodillos. En otro método, de nuevo en fases, en primer lugar se mezclan la sílice y el agente de acoplamiento y se hace que reaccionen y el producto de esta reacción se mezcla posteriormente con los elastómeros (a1) y (a2) y cualquier negro de carbono, y finalmente con el agente de vulcanización.

Ahora se describirá la composición de elastómero según la invención según un ejemplo no limitativo.

#### Métodos utilizados para la caracterización

##### Determinación de la viscosidad de Mooney y ΔMooney

La determinación de la viscosidad de Mooney de la mezcla se realiza a 100°C con un rotor L y tiempos (1+4) según la regla ASTM D1646.

El cambio en la viscosidad de Mooney (ΔMooney) se define como la diferencia entre la viscosidad de Mooney de la mezcla y el polímero en bruto. El cambio en la viscosidad de Mooney tal como se define constituye un sistema para evaluar el grado de dispersión de la carga dentro de la mezcla de elastómero; cuanto mejor es la dispersión, más pequeño es el aumento en la viscosidad de Mooney.

##### Determinación de las propiedades de tracción

Se determinaron la resistencia a la tracción (T.S.), el alargamiento a la rotura (E.B.) y los módulos con referencia a elongaciones del 100%, el 200% y el 300% (M 100%, M 200% y M 300%, respectivamente) según la regla ASTM D 412.

##### Determinación de las características dinámicas (tanδ):

Se midió el factor de amortiguación correlacionado con la resistencia a la rodadura (tanδ RR) a 60°C, deformación del 5% a una frecuencia de 1 Hz.

A continuación se utiliza un valor relativo indicado como el índice de resistencia a la rodadura y se define tal como:

$$\text{Índice de R.R.} = [100 - (\tan\delta_{\text{muestra}} / \tan\delta_{\text{referencia}}) \times 100]$$

donde los valores de tanδ se miden a 60°C, deformación del 5% y 1 Hz.

## **Ejemplos**

### **Preparación de elastómeros de (copolímero de estireno-butadieno)**

#### (A) Copolímero de estireno-butadieno lineal extendido con aceite TDAE: preparación continua

El experimento se realizó en dos reactores de tipo CSTR en serie que presentaban un volumen de 100 litros cada uno utilizados para copolimerización, seguido por un tercer reactor de 50 l para garantizar la conversión casi completa de los monómeros. Los componentes de reacción se alimentaron utilizando dispositivos de medición del tipo de masa. Se preparó la mezcla de reactivos (ciclohexano, estireno, butadieno, agente de modificación, que

consistía en 2-metoxi-etil-tetrahidrofurano, a continuación en la presente memoria indicado mediante la abreviatura THFA-etilo y un agente anti-incrustación) en un reactor con agitación bajo presión de nitrógeno en una cantidad suficiente para garantizar el funcionamiento significativo, manteniendo la composición de la alimentación de reactivos constante a lo largo del tiempo. Se alimentó el iniciador (disolución de n-butil-litio en hexano) en la entrada al primer reactor. El primer reactor de polimerización era de tipo de ebullición; no se hizo funcionar completamente lleno y parte del disolvente se condensó y se recirculó en el reactor; el control de la presión en el reactor determina la temperatura y por tanto la controla. Todos los componentes se alimentaron desde el fondo del reactor; se variaron los tiempos de residencia variando el rendimiento de alimentación. Es posible un control adicional de la temperatura a través del control de la temperatura del disolvente y los monómeros que entran en el primer reactor utilizando intercambiadores de calor.

En las condiciones descritas anteriormente, se realizó una copolimerización de butadieno y estireno alimentando la disolución de monómeros que contenían el 7,2% en peso de butadieno y el 4,8% en peso de estireno en disolución en hexano junto con una cantidad de THFA-etilo tal como para mantener la razón entre el litio y el agente de aleatorización dentro del intervalo 6,2-6,5. Se controló la cantidad total de reactivos y disolventes de tal manera que el tiempo de residencia en el primer reactor fue de 60 minutos. La cantidad de n-butil-litio suministrada fue de  $0,024 \pm 0,003$  g por 100 g de la mezcla de monómeros (a continuación en la presente memoria indicado mediante el término phm, por cien monómeros), en las condiciones descritas anteriormente, a la temperatura de  $92 \pm 2^\circ\text{C}$ . Se observó una conversión del  $75 \pm 5\%$  en el primer reactor, mientras que en el segundo reactor la conversión fue de más del 95%. Con el fin de mantener la temperatura deseada en el segundo reactor, en que la velocidad del reactor era más lenta que en el primero debido a la menor concentración de monómeros, se hizo que circulara vapor a través de camisa en una cantidad adecuada para mantener la temperatura dentro del intervalo  $57 \pm 2^\circ\text{C}$ . En el tercer reactor, también mantenido a una temperatura de  $57 \pm 2^\circ\text{C}$ , la reacción llegó al final y la conversión resultante fue de más del 96%. En la salida del tercer reactor, se añadió trimetilclorosilano a la disolución de polímero en una cantidad del 90% (en moles) de butil-litio añadido para terminar los grupos terminales activos del copolímero. Utilizando un mezclador en línea, se añadió aceite TDAE no aromático a la disolución de polímero en una cantidad del  $27,5 \pm 1,5\%$  junto con una mezcla de antioxidantes que comprenden Irganox<sup>®</sup> 565 e Irgafos<sup>®</sup> 168 en una cantidad de manera que su contenido en el caucho fuera del 0,1 y el 0,4%, respectivamente.

Se separó el polímero del disolvente mediante separación en la corriente de vapor y posteriormente mediante secado mecánico utilizando una prensa extrusora. La determinación de la razón de peso molecular realizada utilizando cromatografía de elución en gel (GPC) proporcionó un  $M_n$  de 278000 y una  $M_w/M_n$  de 2,3. El análisis de IR proporcionó un porcentaje del 39,9% para el contenido de unidades de vinilo 1,2 y un contenido en estireno del 41,3%.

La descomposición oxidativa del polímero llevada a cabo mediante análisis a través de HPLC reveló que estaban ausentes bloques de estireno.

La conversión se midió determinando los monómeros residuales en la disolución de polímero mediante cromatografía de gases. Las características del polímero obtenido se muestran en la tabla 1.

#### (B) Copolímero de estireno-butadieno lineal extendido con derivado de aceite vegetal: Preparación continua

Se utilizaron las mismas condiciones y los mismos procedimientos operativos que en el ejemplo 1 con la única diferencia de que la cantidad de butil-litio fue menor con el fin de obtener un alto peso molecular medio en peso y una viscosidad de Mooney comparable. En este caso, con el mismo el flujo de disolvente de monómero restante y las mismas razones de éter aleatorizado, el butil-litio añadido fue  $0,020 \pm 0,003$  phr junto con una cantidad de THFA-etilo tal como para mantener la razón entre el litio y el agente de aleatorización en el intervalo de 5,3-5,7. Utilizando un mezclador en línea, se añadió un derivado de aceite vegetal que pertenecía al grupo A1 según la definición proporcionada en esta invención y preparado tal como se describe en el ejemplo 1 del documento PCT/EP2011/073492 a la disolución de polímero en una cantidad del  $27,5 \pm 1,5\%$  y se añadió una mezcla de antioxidantes que comprendía Irganox<sup>®</sup> 565 e Irgafos<sup>®</sup> 168 en una cantidad de manera que su contenido en el caucho fuera del 0,1 y el 0,4%, respectivamente.

La determinación de la razón de peso molecular realizada mediante cromatografía de elución en gel (GPC) proporcionó un  $M_n$  de 368000 y una  $M_w/M_n$  de 2,2. IR proporcionó un porcentaje del 41,7% para el contenido de unidades 1,2 y un contenido en estireno del 40,5%.

La descomposición oxidativa del polímero seguido por análisis mediante HPLC reveló que no estaban presentes bloques de estireno.

Se midió la conversión mediante la determinación de los monómeros residuales en la disolución de polímero mediante cromatografía de gases. En la tabla 1 se muestran las características del polímero obtenido.

Tabla 1

	T (°C)	THFA-Et/Li	M <sub>w</sub> kDalton	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	% de estireno	1,2%	Conversión	T <sub>g</sub>	M <sub>L</sub> <sup>(a)</sup>	Aceite extensor
A	92 ± 2	6,2-6,5	640	2,3	41,3	39,9	99,3	-19,3	55	TDAE
B	92 ± 2	6,2-6,5	810	2,2	40,5	41,7	99,1	-19,1	54	Der. de aceite vegetal A1

(a) viscosidad de Mooney del polímero extendido con aceite

5 (C) Copolímero de estireno-butadieno radial (38% de estireno; 65% de 1,2) extendido con aceite TDAE: preparación discontinua

10 El experimento se realizó en un reactor discontinuo que presentaba un volumen de 100 litros dotado de un agitador y una camisa a través de la cual se hizo circular agua glicolada a una temperatura que podría variarse entre 10 y 50°C; el principal fin de la camisa es garantizar una temperatura de inicio de reacción fija y reproducible. Se alimentaron los componentes a la reacción utilizando dispositivos de medición del tipo de masa. Se añadieron al reactor ciclohexano (58,5 kg), estireno (2,2 kg) y butadieno (3,65 kg) y éter aleatorizado que comprendía THFA-etilo en una cantidad tal como para mantener la razón entre el litio y el agente de aleatorización en el intervalo 5,3-5,7, en ese orden. Se elevó la temperatura de la mezcla de reactivos hasta 20°C, actuando sobre la temperatura en la camisa del reactor. Se añadieron 40 ml de disolución al 5% en peso de n-butil-litio en ciclohexano correspondiente a 0,0264 phm. Durante la reacción, se observó un aumento de temperatura de aproximadamente 50°C debido a que calor de reacción sólo se eliminaba parcialmente por intercambio de calor. Tras 30 min, se añadieron 200 g de butadieno adicionales y luego 17 ml de una disolución al 5% en peso de SiCl<sub>4</sub>. Tras esperar 10 min para la finalización de la reacción de acoplamiento, se descargó la disolución que contenía el copolímero de estireno-butadieno para dar una combinación a la que se añadió aceite TDAE no aromático a la disolución de polímero en una cantidad del 27,5 ± 0,5% junto con una mezcla de antioxidantes que comprendía Irganox<sup>®</sup> 565 e Irgafos<sup>®</sup> 168 en una cantidad de manera que su contenido en el caucho fuera del 0,1 y el 0,4% respectivamente.

25 Se separó el polímero del disolvente separando en un flujo de vapor y posteriormente se secó de manera mecánica. Se midió la razón de peso molecular mediante cromatografía de elución en gel (GPC); el peso molecular de la ramificación desacoplada fue de 298 kD, la eficacia de acoplamiento fue del 79%, la estructura predominantemente radial con un grado de ramificación en la parte acoplada fue muy próxima a 4. El análisis de IR proporcionó un porcentaje del 65,7% para el contenido de unidades 1,2 y un contenido en estireno del 37,5%. En la tabla 2 se muestran las características del polímero obtenido.

30 (D) Copolímero de estireno-butadieno radial (38% de estireno; 65% de 1,2) extendido con derivado de aceite vegetal: preparación discontinua

35 Del mismo modo que en el ejemplo comparativo 5, se añadió una cantidad del 5% en peso de n-butil-litio en ciclohexano correspondiente a 0,0233 phm. Tras 30 min, se añadieron 200 g de butadieno adicionales y luego 15 ml de una disolución al 5% en peso de SiCl<sub>4</sub>. Tras esperar 10 min para la finalización de la reacción de acoplamiento, se descargó la disolución que contenía el copolímero de estireno-butadieno para dar una combinación a la que se añadió un derivado de aceite vegetal que pertenecía al grupo A1 según la definición facilitada en esta invención a la disolución de polímero en una cantidad del 27,5 ± el 0,5% junto con una mezcla de antioxidantes que comprendía Irganox<sup>®</sup> 565 e Irgafos<sup>®</sup> 168 en una cantidad de manera que su contenido en el caucho fuera del 0,1 y el 0,4%, respectivamente.

45 Se separó el polímero del disolvente separando en un flujo de vapor y posteriormente se secó de manera mecánica. Se determinó la distribución de peso molecular mediante cromatografía de elución en gel (GPC); el peso molecular de la ramificación desacoplada (M<sub>p</sub> desacoplado) fue de 348 kD, la eficacia de acoplamiento (W<sub>c</sub>) fue del 77%, la estructura predominantemente radial con un grado de ramificación en la parte acoplada fue muy próxima a 4. El análisis de IR proporcionó un porcentaje del 65,2% para las unidades 1,2 y un contenido en estireno del 38%. En la tabla 2 se muestran las características del polímero obtenido.

Tabla 2

	M <sub>p</sub> desacoplado kDalton	W <sub>c</sub> (%)	Estireno (%)	1,2 (%)	T <sub>g</sub>	M <sub>L</sub> <sup>(a)</sup>	Aceite extensor
C	298	79	37,5	65,7	-2,9	53	TDAE
D	348	77	38,0	65,2	-2,7	55	De. de aceite vegetal A1.

a) viscosidad de Mooney del polímero extendido con aceite

Preparación de las composiciones de elastómero

55 Utilizando los copolímeros de estireno-butadieno A, B, C y D preparados como anteriormente, cuyas propiedades se muestran en las tablas 1 y 2, se prepararon mezclas técnicas utilizando las fórmulas mostradas en la tabla 3.

Tabla 3

Composición	Cantidad (phr)
Estireno-butadieno (A, B, C y D)	103
Polibutadieno con alto contenido en cis (cis-1,4 > 96%), viscosidad de Mooney 40	25
Negro de carbono N330	25
Ultrasil 7000 + Biocarga (MATER-BI 2030/3040)	80
Aceite MES	5
Agente de acoplamiento Si75, polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo)	6,7
ZnO	2,5
Santoflex 13 (1-N-(4-metilpentan-2-il)-4-N-fenilbenceno-1,4-diamina)	2
Ácido esteárico	1,5
Cera de parafina	1,5
Azufre	1,4
CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida )	1,7
DPG (difetilguanidina)	2

- 5 Manteniendo la suma de sílice (Ultrasil 7000) + biocarga (MATER-BI 2030/3040) igual a 80 phr, en los ejemplos se variaron las proporciones entre los dos componentes tal como se muestra en la tabla 4 a continuación:

Tabla 4

	Copolímero	Ultrasil 7000 (phr)	MATER-BI 2030/3040 (phr)
Ejemplo comparativo 1	A	80	-
Ejemplo comparativo 2	A	64	16
Ejemplo comparativo 3	A	59,2	20,8
Ejemplo comparativo 4	B	80	-
Ejemplo 5	B	64	16
Ejemplo 6	B	59,2	20,8
Ejemplo comparativo 7	C	80	-
Ejemplo comparativo 8	C	64	16
Ejemplo comparativo 9	D	80	-
Ejemplo 10	D	64	16

- 10 Se mezclaron los diversos componentes en un mezclador Braebender que presenta una cámara de 350 cc y rotores de tipo Banbury a una temperatura de partida de 80°C y una temperatura de descarga (6 minutos del ciclo de mezclado) de 154-158°C para mezclas con sílice únicamente (ejemplos comparativos 1, 4, 7 y 9), mientras que para las mezclas que contenían biocarga (ejemplos comparativos 2-3 y 8, ejemplos 5-6 y 10) se utilizó la temperatura de partida de 110°C para posibilitar el logro de una temperatura final de entre 162 y 168°C. Se añadió un acelerante al mezclador abierto y la homogeneización siguió durante un total de 6 minutos.

15 El procedimiento de vulcanización se realizó presionando las probetas de prueba a 151°C durante 40 minutos.

- 20 En las tablas 5 y 6 se resumen las propiedades de los productos vulcanizados.

Tabla 5

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Mezcla de ML (1+4) a 100 °C	70	61	57	68,5	61	58
RPA, M.D.R, 165°C, 40 min						
TS1 (m.m)	1,0	0,8	0,9	0,9	0,8	0,8
TS2 (m:m)	1,7	1,1	1,2	1,6	1,5	1,5
T90 (m.m)	11,9	14,8	16,7	12,0	12,5	12,8
ML (dNm)	3,1	2,4	1,9	2,9	2,5	2,4
MH (dNm)	16,6	15,3	14,7	15,7	15,0	14,9
PROP. MECANICAS, ASTM D412C						
M 100% (MPa)	2,5	3,1	3,0	2,3	2,7	2,6
M 200% (MPa)	6,3	8,1	8,0	6,2	7,7	7,9
M 300% (MPa)	12,2	13,7	13,1	11,5	12,6	12,5
T.S. (MPa)	20,1	19,4	18,9	19,9	20,3	20,2

ES 2 701 231 T3

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
E.B. (%)	420	367	360	425	425	435
shore A 3"	61	61	58	61	58	57
Densidad	1,166	1,147	1,141	1,169	1,147	1,141
Resistencia al desgarro (N/mm)	43	44	45	48	49	50
Índice de predicción de R.R.	100	106	112	106	113	115

Tabla 6

Formulación	Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo 10
Mezcla de ML (1+4) a 100 °C	84	78	85	74
RPA, M.D.R, 165°C, 40'				
TS1 (m.m)	0,9	0,8	0,5	0,4
TS2 (m:m)	1,1	1,0	0,7	0,5
T90 (m.m)	18,7	17,5	16,15	15,7
ML (dNm)	2,9	2,6	3,5	3,2
MH (dNm)	15,7	14,4	17,5	16,5
PROP. MECÁNICAS, ASTM D412C				
M 100% (MPa)	2,1	2,4	2,6	3,2
M 200% (MPa)	5,9	6,1	7,5	8,4
M 300% (MPa)	11,2	11,9	14,0	14,9
T.S. (MPa)	19,2	19,4	20,3	20,8
E.B. (%)	458	462	455	460
shore A 3"	60	59	64	63
Densidad	1,164	1,143	1,162	1,142
Resistencia al desgarro (N/mm)	48	49	51	53
Índice de predicción de R.R.	100	105	111	117

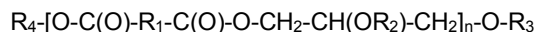


## REIVINDICACIONES

1. Composiciones elastoméricas que comprenden por lo menos un elastómero, por lo menos un derivado de aceites vegetales (A), por lo menos una biocarga de origen vegetal (B) y por lo menos un agente de acoplamiento (C), en las que

(A) se selecciona de entre uno o más de los grupos siguientes:

A1) mezclas de triglicéridos obtenidos a partir de aceites vegetales que comprenden una o más de las estructuras oligoméricas siguientes:



en las 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  $C_6-C_{24}$  esterificados con monoalcoholes 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  $C_6-C_{24}$  esterificados con monoalcoholes y residuos de ácido monocarboxílico  $C_6-C_{24}$ ,

$R_4$  es un grupo alquilo,

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

presentando dichas mezclas de triglicéridos un peso molecular medio en número ( $M_n$ ) de entre 800 y 10000 Da,

A2) triglicéridos de uno o más ácidos carboxílicos de cadena larga que comprenden por lo menos un ácido carboxílico que contiene unos grupos hidroxilo vecinales;

A3) ésteres de poliol con por lo menos un ácido monocarboxílico  $C_6-C_{24}$  y por lo menos un ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$ , siendo dichos ésteres diferentes de dichos triglicéridos

(B) comprende almidón complejado con polímeros que contienen grupos hidrófilos intercalados con secuencias hidrófobas y presentes en una cantidad de entre 1 y 50 partes por 100 partes de elastómero;

(C) comprende unos organosilanos.

2. Composiciones elastoméricas según la reivindicación 1, en las que dicho elastómero es un caucho natural o un caucho sintético.

3. Composiciones elastoméricas según la reivindicación 2, en las que dicho elastómero es un caucho sintético seleccionado de entre el grupo que comprende cauchos a base de dieno, elastómeros termoplásticos, cauchos de nitrilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno y cauchos de estireno-isopreno-estireno.

4. Composiciones elastoméricas según la reivindicación 3, en las que dicho elastómero es un caucho a base de dieno.

5. Composiciones elastoméricas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en las que el grupo  $R_1$  del derivado de aceite vegetal en el grupo A1 es un alquileo  $C_6-C_{11}$ .

6. Composiciones elastoméricas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en las 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.

7. Composiciones elastoméricas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en las que el grupo  $R_4$  del derivado de aceite vegetal en el grupo A1 es un grupo alquilo  $C_1-C_{12}$ .

8. Composiciones elastoméricas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en las que el derivado de aceite vegetal en el grupo A1 comprende unos ésteres de dímero y/o de trímero de triglicéridos que contienen residuos de ácido dicarboxílico  $C_6-C_{24}$ .

9. Composiciones elastoméricas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que el derivado de aceite vegetal se utiliza en una mezcla con aceites minerales y/o naturales.

10. Composiciones elastoméricas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en las que los polímeros que contienen grupos hidrófilos intercalados con secuencias hidrófobas en la biocarga (B) se seleccionan de entre:

- 5
- copolímeros de etileno con alcohol vinílico, acetato de vinilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, anhídrido maleico, metacrilato de glicidilo y mezclas de los mismos;
  - copolímeros de acetato de vinilo/alcohol vinílico;
- 10
- poliamidas alifáticas 6-6, 6-9 o 12, poliuretanos alifáticos, poliésteres alifáticos y alifáticos/aromáticos, copolímeros aleatorios y en bloques de poliuretano/poliamida, poliuretano/poliéter, poliuretano/poliéster, poliamida/poliéster, poliamida/poliéter, poliéster/poliéter, poliurea/poliéster y poliurea/poliéter, poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico), policaprolactona/uretano en las que el peso molecular de los bloques de policaprolactona se encuentra entre 300 y 3000.

15

11. Composiciones elastoméricas según la reivindicación 10, en las que dichos polímeros que contienen grupos hidrófilos intercalados con secuencias hidrófobas de la biocarga (B) son copolímeros de etileno con alcohol vinílico y ácido acrílico.

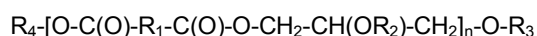
20

12. Composiciones elastoméricas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprenden uno o más de los ingredientes siguientes: cargas inertes, cargas de refuerzo, agentes de vulcanización, aceleradores, activadores, retardantes de vulcanización, ácidos orgánicos, antioxidantes, materiales de refuerzo, coadyuvantes de tratamiento.

25

13. Composiciones elastoméricas según la reivindicación 1 que comprenden, considerando las partes totales de elastómeros (a1) + (a2) iguales a 100:

- (a1) desde 30 a 90% en peso de un copolímero de elastómero aleatorio vinilareno-dieno conjugado;
  - (a2) desde 10 a 70% en peso de uno o más cauchos de dieno;
  - (b) desde 10 a 150 phr de sílice;
  - (c) desde 1 a 50 phr de una biocarga de origen vegetal que comprende almidón complejo con polímeros que contienen grupos hidrófilos intercalados con secuencias hidrófobas;
  - (d) desde 1 a 50 phr de un aceite extensor que comprende un derivado de aceite vegetal que comprende uno o más de:
- A1) unas mezclas de triglicéridos obtenidos a partir de aceites vegetales que comprenden una o más de las estructuras oligoméricas siguientes:



en las que

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> esterificados con monoalcoholes y residuos de ácido monocarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>,

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> esterificados con monoalcoholes y residuos de ácido monocarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>,

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

n es un número entero igual o superior a 2,

presentando dichas mezclas de triglicéridos un peso molecular medio en número (M<sub>n</sub>) de entre 800 y 10000 Da,

A2) unos triglicéridos de uno o más ácidos carboxílicos de cadena larga que comprenden por lo menos un ácido carboxílico que contiene grupos hidroxilo vecinales;

A3) unos ésteres de polioli que presentan por lo menos un ácido monocarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> y por lo menos un ácido dicarboxílico C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, siendo dichos ésteres diferentes de los triglicéridos;

- (e) desde 1 a 20 phr de un agente de acoplamiento a base de silano;
- (f) desde 0.1 a 10 phr de un agente de vulcanización.

5 14. Productos vulcanizados preparados a partir de composiciones elastoméricas según las reivindicaciones 1 a 13.

15. Utilización de composiciones elastoméricas según las reivindicaciones 1 a 13 o productos vulcanizados según la reivindicación 14 para la producción de neumáticos.