



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 602**

51 Int. Cl.:  
**C08F 8/50** (2006.01)  
**C10M 157/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05076888 .6**  
96 Fecha de presentación : **15.08.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1632504**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54 Título: **Copolímeros de etileno-propileno con una estabilidad de forma mejorada adecuados para modificar los aceites lubricantes y procedimiento para la preparación de los mismos.**

30 Prioridad: **27.08.2004 IT MI04A1672**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.08.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.08.2011**

73 Titular/es: **POLIMERI EUROPA S.p.A.**  
**Piazza Boldrini 1**  
**20097 San Donato Milanese, MI, IT**

72 Inventor/es: **Tanaglia, Tiziano**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 363 602 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**

Copolímeros de etileno-propileno con una estabilidad de forma mejorada adecuados para modificar los aceites lubricantes y procedimiento para la preparación de los mismos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener copolímeros de etileno-propileno de bajo peso molecular y terpolímeros mediante la degradación, en un extrusor, de polímeros que presentan un peso molecular superior.

10 El procedimiento de la presente invención permite extruir polímeros EP(D)M amorfos o semicristalinos (o mezclas relacionadas), obteniendo productos con un peso molecular reducido que pueden utilizarse en el campo de los aditivos de aceites lubricantes. Los aditivos obtenidos según el procedimiento de la presente invención, pertenecientes al grupo de los copolímeros de etileno o terpolímeros, se caracterizan por una estabilidad de la forma mejorada que es suficiente para permitir la recuperación del producto por medio de los equipos normales utilizados en el campo de los materiales plásticos.

15 Los copolímeros elastoméricos y terpolímeros de etileno (denominados EP(D)M) son muy utilizados en el campo de los aditivos para aceites lubricantes (a los que se hace referencia en el campo con el término OCP, copolímero de olefina), y las características de los mismos han sido muy estudiadas.

20 Algunos aspectos relativos al peso molecular, a la distribución de pesos moleculares y al contenido de etileno del aditivo resultan muy importantes durante la selección del producto que debe utilizarse en el campo.

25 El peso molecular del polímero tiende a incrementar la capacidad espesante del aditivo, o la capacidad de incrementar su viscosidad bajo calentamiento de la base aceite. Sin embargo, para garantizar que las cadenas son estables bajo las condiciones de cizalladura elevada de las partes lubricadas del motor, resultan generalmente preferidos los pesos moleculares reducidos, de difícil obtención en las plantas de polimerización.

30 Por este motivo puede resultar preferido modificar el peso molecular del polímero obtenido bajo condiciones estándares en la planta de polimerización, posteriormente, y después degradarlo.

35 Respecto a la composición del aditivo OCP, el etileno unido fuertemente proporciona mejores propiedades reológicas a temperatura elevada (espesamiento), ya que estos aditivos son parcialmente cristalinos; sin embargo, tienden a formar superestructuras a temperaturas bajas, en detrimento de propiedades del aceite durante el arranque en frío de un motor tales como la bombeabilidad.

40 Sin embargo, las propiedades no pueden compensarse con composiciones intermedias de etileno, debido a que éstas presentan secuencias de etileno (medio) que pueden interferir con los aditivos depresores del punto de vertido del aceite, haciendo peligrar su actividad y deteriorando adicionalmente la reología a temperaturas bajas del aceite lubricante.

45 En consecuencia, en el campo se adoptan normalmente productos semicristalinos mezclados con productos amorfos, con el fin de compensar sus propiedades (por ejemplo los documentos US-A-4.507.515 y US-A-3.697.429, WO-A-96/17041 y EP-A-0 638 611); con bastante frecuencia se utilizan productos completamente amorfos.

50 Son conocidas las técnicas de degradación en trituradores por lotes, en los que las bases poliméricas se someten a un tratamiento de oxidación. Sin embargo, el procedimiento no proporciona una productividad óptima y en la mayoría de estos procedimientos, el polímero se disuelve posteriormente en el aceite y se transporta en solución concentrada, con el consecuente incremento de los costes de transporte.

Otros procedimientos bien conocidos por el experto en la materia se basan en la degradación por cizalladura de polímeros estándares en solución; sin embargo, también en este caso la productividad y los costes de transporte resultan prohibitivos.

55 Globalmente, el procedimiento que permite la reducción más ventajosa del peso molecular de los polímeros EP(D)M estándares para obtener OCP sólido es el procedimiento de extrusión mencionado en, por ejemplo, el documento CA-A-991792.

60 Sin embargo, dicho documento no proporciona soluciones tecnológicas que puedan permitir la recuperación del producto en el caso de que éste sea amorfo.

65 Durante la utilización en el tratamiento de productos ricos en etileno semicristalinos o de mezclas que presentan prevalentemente una base semicristalina, los procedimientos de el documento CA-A-991792 pueden utilizarse, y de hecho se utilizan, ampliamente. Por el contrario, en el caso de los productos amorfos, la recuperación de un producto que presente una pobre estabilidad dimensional se convierte en un factor crucial, principalmente en relación al bajo peso molecular obtenido de esta manera.

En el caso de que deba extraerse un producto amorfo o prevalentemente amorfo, el funcionamiento de las operaciones que siguen a la extrusión misma resulta muy crítico. Entre las técnicas más utilizadas en este campo, las más adecuadas contemplan el corte del polímero en agua a la salida del extrusor. En el caso de que el polímero no sea amorfo (o a una temperatura inferior a la de transición vítrea), el rápido enfriamiento provoca un endurecimiento acelerado de los gránulos, y en consecuencia existe la posibilidad de recuperarlo mediante centrifugación y/o tamizado, eliminando la humedad residual.

Por otra parte, los productos amorfos, principalmente en el caso de que presenten un peso molecular reducido, según requieren las aplicaciones V.I.I., no adquieren suficiente rigidez debido a que no resulta posible basarse en la cristalización. Los productos no sólo adquieren pegajosidad sino que también presentan una baja consistencia y tienden a bloquearse en diversos puntos de la planta.

El carácter crítico de la forma resulta todavía más evidente al considerar los procedimientos de degradación por extrusión realizados en plantas no específicas mediante la modificación y adaptación del huso y de los perfiles térmicos: bajo estas condiciones, la manipulación económica del procedimiento resulta todavía más ventajosa y flexible, bajo la condición de que los sistemas de recuperación del material utilizados en líneas de extrusión normales para materiales poliméricos también puedan procesar el producto degradado. Lo expuesto anteriormente con seguridad no ocurre en el caso de que el producto final sea amorfo o prevalentemente amorfo.

Por dicho motivo, los productos amorfos degradados hasta pesos moleculares que puedan utilizarse en el campo de V.I.I., se caracterizan por acabados que permiten la disolución directa del polímero en aceite (tal como se describe en el documento US-A-4464493). Sin embargo, bajo estas condiciones se pierde la mayor parte de las ventajas del procedimiento mismo, ya que resulta necesario desplazar grandes volúmenes de líquido y no volúmenes más pequeños de polímero sólido, y las plantas de este tipo se dedican evidentemente exclusivamente a este tipo de procesamiento.

También resulta posible obtener productos de bajo peso molecular y amorfos durante la polimerización. En este caso los productos obtenidos de esta manera, con las mismas desventajas descritas anteriormente, tienden a crear problemas durante las diversas etapas de recuperación de producto (despojador, extrusión, etc.). Estas producciones se caracterizan normalmente por una baja productividad y frecuentes interrupciones de la operación.

Se ha descubierto un procedimiento que supera las desventajas mencionadas anteriormente.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de aditivos mejoradores del índice de viscosidad (V.I.I.), que comprende el tratamiento bajo condiciones de cizalladura elevada de una composición que comprende: (i) uno o más polímeros EP(D)M, e (ii) uno o más copolímeros en bloque de polivinilareno/polidieno conjugado hidrogenado/polivinilareno, estando comprendida la proporción en peso de (i)/(ii) entre 98:2 y 80:20, preferentemente entre 97:3 y 90:10, llevando a cabo el procedimiento mencionado anteriormente a una temperatura comprendida entre 150°C y 400°C, preferentemente entre 180°C y 320°C, durante un periodo no superior a 150 segundos y a un valor de cizalladura superior a 75 s<sup>-1</sup>.

La expresión "alta cizalladura" se refiere a valores de cizalladura superiores a 75 s<sup>-1</sup>, más preferentemente superiores a 400 s<sup>-1</sup>. El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo utilizando máquinas de transformación comunes de materiales poliméricos que permitan estos valores de cizalladura, por ejemplo extrusores en continuo o, preferentemente, extrusores de doble husillo o extrusores de tipo ko-kneter. Estos tipos de extrusor garantizan una trituración suficiente. La planta de extrusión está generalmente constituida por una zona de alimentación, en la que los dosificadores gravimétricos o volumétricos dosifican los diversos componentes y los envían a la entrada del extrusor.

El único extrusor ko-kneter de doble husillo (corrotatorio o contrarrotatorio) calienta los gránulos de los productos alimentados y los envía hacia una zona de mezcla. El efecto combinado de temperatura, mezcla y compresión sobre el producto conduce a la plastificación de las diversas bases poliméricas y, mediante la continuación y/o intensificación del procedimiento, permite cerrar la mezcla y degradación. La duración del procedimiento no debe exceder los 150 segundos, preferentemente 90 segundos, ya que ello podría comportar una degradación incontrolada de los materiales alimentados.

En la forma de realización más simple de la presente invención, a la que corresponden los experimentos empíricos, se alimenta el copolímero en bloque conjuntamente con la base de polímero EP(D)M; sin embargo, resulta posible alimentar el copolímero en bloque a una zona separada del extrusor tras la alimentación de la base EP(D)M, lo que resulta suficiente, sin embargo, para garantizar su mezcla uniforme.

El término EP(D)M se refiere tanto a los copolímeros EPM (etileno-propileno) como a los terpolímeros EPDM (etileno-propileno-dieno no conjugado), en los que el contenido en peso de etileno se encuentra comprendido entre 85% y 40%, preferentemente entre 76% y 45%. El posible dieno no conjugado se encuentra presente en una cantidad máxima de 12% en peso, preferentemente de 5% en peso, siendo todavía más preferentemente cero. Los

polímeros EP(D)M generalmente presentan las propiedades siguientes:

\*\* peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) comprendido entre 70.000 y 500.000, preferentemente entre 90.000 y 450.000,

\*\* polidispersividad, expresada como  $M_w/M_n$ , inferior a 5, preferentemente de entre 1,8 y 4,9,

\*\* proporción entre índice de fluidez en fundido con un peso de 21,6 kg e índice de fluidez en fundido con un peso de 2,16 kg, ambos estimados a una temperatura de 230°C, comprendidos entre 18 y 60, preferentemente entre 20 y 40.

El peso molecular  $M_w$  se determina mediante GPC con un detector del índice de refracción.

En el caso del EPDM, el dieno se selecciona de entre:

-- dienos de cadena lineal tales como 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno,

-- dienos acíclicos de cadena ramificada tales como 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno y 3,7-dimetil-1,7-octadieno,

-- dienos alicíclicos de anillo único tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno,

-- dienos que presentan anillos alicíclicos condensados y puenteados tales como metiltetrahidroindeno, dicitropentadieno, biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno, alqueniolo, alquilideno, cicloalqueniolo y cicloalquilideno; norbornenos tales como 5-metilén-2-norborneno, 5-etilidén-2-norborneno (ENB) y 5-propenil-2-norborneno.

En la forma de realización preferida, el dieno preferido es el 5-etilidén-2-norborneno (ENB).

El procedimiento de la presente invención se aplica a polímeros EP(D)M tanto amorfos como semicristalinos, y mezclas relacionadas, más específicamente EP(D)M amorfo. Debe considerarse que los polímeros EP(D)M amorfos presentan un contenido de etileno comprendido entre 62% y 40% en peso, preferentemente de entre 55% y 45% en peso. Los polímeros EP(D)M semicristalinos, por otra parte, se caracterizan por un contenido en peso de etileno comprendido entre 85% y 63% en peso, preferentemente entre 76% y 68% en peso.

Los copolímeros de etileno-propileno amorfos no pueden alimentarse fácilmente en extrusores debido a que presentan una baja estabilidad de la forma, incluso en el caso de que presenten un peso molecular elevado. La presencia de copolímero en bloque, particularmente en forma de polvos, resuelve este problema.

El peso molecular de los polímeros de EP(D)M no es un aspecto crítico del procedimiento; sin embargo, resulta preferido que el peso molecular medio en peso sea superior a 150.000 para evitar problemas con la alimentación al extrusor. Por otra parte, un peso molecular superior a 250.000 no resulta recomendable, para evitar un excesivo consumo de energía y que se alcance el par máximo admisible para el motor del extrusor.

El componente indicado como copolímero en bloque hidrogenado se caracteriza por una estructura de bloque en la que se alternan cadenas de polivinilareno, preferentemente cadenas de poliestireno, con cadenas polidolefínicas conjugadas hidrogenadas.

Obtenido típicamente en diferentes etapas, los copolímeros en bloque de catálisis aniónica presentan estructuras que son perfectamente conocidas por el experto en la materia; están constituidas por una parte blanda y una parte dura. La parte blanda se selecciona de entre polibutadieno hidrogenado, poliisopreno hidrogenado y copolímero de isopreno-butadieno hidrogenado.

Por otra parte, la parte dura está constituida por segmentos de cadena de polivinilareno.

En la forma de realización preferida, el copolímero en bloque se selecciona de entre bloque SEBS, es decir copolímeros de estireno/etileno-buteno/estireno.

El copolímero en bloque hidrogenado que puede utilizarse en el procedimiento de la presente invención presenta un contenido vinil aromático, preferentemente de estireno, comprendido entre 15% y 50%. Por lo tanto, el mismo producto presenta entre 85% y 50% de unidades diolefínicas conjugadas hidrogenadas, seleccionando las unidades diolefínicas conjugadas hidrogenadas mencionadas anteriormente de entre butadieno, isopreno, copolímero de butadieno-isopreno y mezclas relacionadas. En el caso de que se utilice butadieno, por lo menos 20% presenta una configuración 1,2.

El peso molecular del copolímero en bloque hidrogenado se encuentra comprendido entre 45.000 y 250.000, preferentemente entre 50.000 y 200.000.

La proporción entre el polímero EP(D)M y el copolímero en bloque puede encontrarse comprendida entre 98:2 y 80:20, debido al coste de los copolímeros en bloque hidrogenados; sin embargo, resulta preferido mantener una proporción de entre 97:3 y 90:10.

Estas cantidades reducidas de copolímero en bloque hidrogenado también pueden resultar ventajosas ya que, debido a que no entran en la formulación final en cantidades suficientes para influir sobre los rendimientos, la elección del producto resulta más económica y de mejor funcionamiento con respecto a la estabilidad de la forma, es mucho más amplia.

En el caso de los polímeros EP(D)M amorfos mezclados con productos semicristalinos, la presencia del copolímero en bloque hidrogenado produce una mejora de la recuperación de los gránulos extruidos y es un agente antiapelmazante muy útil para la base amorfa, durante la alimentación.

Por lo tanto, el procedimiento de la presente invención permite obtener un aditivo OCP caracterizado por una estabilidad mejorada de la forma.

Además, el procedimiento de la presente invención permite utilizar las técnicas de acabado normales para los materiales plásticos y también posibilita la recuperación del producto.

En consecuencia, la invención consiste en un procedimiento de transformación en el que el copolímero o terpolímero de etileno, mezclado con copolímeros en bloque hidrogenados, se somete a tratamiento para reducir el peso molecular bajo condiciones de cizalladura elevada y temperatura.

Es asimismo posible realizar el procedimiento de degradación en las condiciones descritas en la solicitud de patente italiana MI98A 002774, presentada por el mismo solicitante, a saber, en presencia de una sustancia de naturaleza hidroperoxídica en condiciones de cizalladura elevada y a temperaturas moderadas con respecto a la termodegradación tradicional.

En este caso, existen dos ventajas, a saber, las temperaturas de extrusión inferiores y la ramificación leve, que permiten una mejor manipulación del producto.

Finalmente, resulta posible realizar el procedimiento de degradación en las condiciones descritas en la solicitud de patente italiana nº MI2004A 000751, presentada por el mismo solicitante, en presencia de una sustancia de naturaleza hidroperoxídica en condiciones de cizalladura elevada y regulando el grado de ramificación mediante la dosificación de un monómero de vinilo polifuncional.

También resulta posible alimentar el copolímero en bloque directamente a la etapa posterior de la polimerización en la planta de producción industrial de la base polimérica en generación.

En otra forma de realización opcional de la presente invención, el procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo dentro de la etapa de acabado del procedimiento de producción de la base polimérica en generación. En este caso, la totalidad o, preferentemente, parte del polímero en la etapa de acabado (antes del formado final), se eliminaría del flujo estándar y se enviaría a la máquina de transformación seleccionada para el procedimiento, objetivo de la invención.

La presente invención se refiere además a la utilización de los productos obtenidos de acuerdo con el procedimiento según la reivindicación 1, como aditivos mejoradores del índice de viscosidad (V.I.I.).

Los ejemplos siguientes se proporcionan para una mejor comprensión de la presente invención.

### Ejemplos

Material:

- Copolímero de etileno-propileno Dutral<sup>®</sup> CO058 - Polimeri Europa.
  - 48% en peso de propileno
  - ML (1+4) a 100°C=78
  - MFI (L)=0,6
- Europrene<sup>®</sup> SOL TH 2315 - Polimeri Europa (copolímero SEBS).
  - 30% en peso de estireno
  - M<sub>w</sub>=170.000

- 40% de butadieno de configuración 1-2 (vinilo)
- Europrene® SOL TH 2312 - Polimeri Europa (copolímero SEBS).

- 5
- 30% en peso de estireno
  - $M_w=75.000$
  - 40% de butadieno de configuración 1-2 (vinilo)

10 La totalidad de los ejemplos, Ejemplos 1 a 4, se llevó a cabo con un extrusor de doble husillo corrotatorio del tipo Maris TM35V, con un perfil del husillo y una tasa de rotación del mismo que proporcionaban una velocidad de cizalla de aproximadamente  $1.000\text{ s}^{-1}$  y un tiempo de procesamiento de aproximadamente 1 minuto (60 segundos).

**Ejemplo 1 (referencia 22)**

15 Se alimentó la base polimérica siguiente a un extrusor de doble husillo del tipo Maris TM35V, L/D=32, temperatura máxima: 250°C, RPM=275:

- 92 phr de CO058
- 8 phr de SOLTH 2315 molido (utilizado como agente antiapelmazante).

20 Se recuperó un producto y se calandró posteriormente a 130°C.

Se estimaron la viscosidad y la relajación de Mooney de dicho producto, a 100°C, según la norma ASTM D1646-03.

25 ML (1+4) a 100°C=11,3  
Pendiente>1  
Área<10  
A/ML<1

30 El producto era evidentemente lineal y absolutamente inelástico a 100°C:

MFI (L)=9,92 g/10'  
MFI (E)=5,2 g/10'

35 Se llevó a cabo un experimento de estabilidad de la forma (ref. nº 16539/27).

Se recortaron cubos de lado aproximadamente 5 mm a partir de una hoja calandrada del producto del Ejemplo 1.

40 Se apiló un puñado de dichos cubos para formar una "pirámide". Tras 2 días a temperatura ambiente, la pila inesperadamente no se había derrumbado por completo y era fácil reconocer las partículas originales (ver la figura 1, que es una fotografía del producto tras 2 días a temperatura ambiente).

**Evaluación como aditivos V.I.I. (mejoradores del índice de viscosidad)**

45 Se disolvió el producto del Ejemplo 1 hasta 1,0 y 1,2 p/p en aceite de referencia SN 150 que contenía 0,3% de aditivo PPD (depresor del punto de vertido), con el fin de evaluar sus propiedades a bajas temperaturas.

La base aceite SN 150 presenta las características siguientes:

50 viscosidad cinemática KV, 100°C=5,3 cSt  
punto fijo=-36,3°C (punto de vertido=-36°C).

55 El punto fijo se refiere al punto de congelación determinado por medio de un instrumento automático de escaneo térmico. El punto de vertido es igual al punto fijo, aunque con una aproximación tres grados superior.

|                           | Punto fijo (°C) | KV 100°C (cSt) |
|---------------------------|-----------------|----------------|
| Base aceite de referencia | -36,3           | 5,3            |
| Sol. al 1,2%, Ejemplo 1   | -35,9           | 12,0           |
| Sol. al 1,0%, Ejemplo 1   | -36,3           | 10,3           |

60 A partir de los datos comparativos, puede apreciarse que el producto obtenido según la presente invención puede utilizarse como aditivo V.I.I. en el sector de los aceites lubricantes, sin ninguna contraindicación particular, debido a que resulta posible, sin embargo, basarse en las propiedades a bajas temperaturas con productos amorfos (punto de vertido absolutamente similar a la base aceite que contiene PPD, o ausencia de interferencia). A título de ejemplo,

un producto amorfo comercial, utilizado como aditivo OCP, disuelto al 1% en el mismo aceite de referencia, presenta un punto fijo=-35,7%.

5 Dicho dato experimental confirma que, mediante la introducción de cantidades pequeñas de copolímero de tipo SEBS, no existe ninguna contraindicación evidente en la aplicación final.

Además, las soluciones de los productos relativos a los ejemplos de la presente invención son absolutamente transparentes.

10 **Ejemplo comparativo 2 (referencia 28)**

Se alimentó la base polimérica siguiente a un extrusor de doble husillo del tipo Maris TM35V, L/D=32, temperatura máxima: 250°C, RPM=275:

- 15 • 100 phr de CO058

Se recuperó un producto, que se homogeneizó a continuación en una calandra que presentaba un MFI (E)=4,8.

20 **Ejemplo 3 (referencia 27)**

Se alimentó la base polimérica siguiente en un extrusor de doble husillo del tipo Maris TM35V, L/D=32, temperatura máxima: 250°C, RPM=275:

- 25 • 92 phr de CO058  
• 8 phr de SOLTH 2315

Se recuperó un producto que se homogeneizó a continuación en una calandra que presentaba un MFI (E)=4,4.

30 **Ejemplo 4 (referencia 27.1)**

Se alimentó la base polimérica siguiente en un extrusor de doble husillo del tipo Maris TM35V, L/D=32, temperatura máxima: 250°C, RPM=275:

- 35 • 92 phr de CO058  
• 8 phr SOLTH 2312

Se recuperó un producto y posteriormente se calandró a 130°C, presentando un MFI (E)=4,4.

40 **Evaluación de los productos de los Ejemplos 2c-4**

Se calandraron los productos de los Ejemplos 2c-4 y, tras enfriarse, se recortaron formando cubos y se apilaron tal como en el ensayo de estabilidad de la forma (referencia nº 16539/27) descrito anteriormente. Tras dos días, los productos de los Ejemplos 3 y 4, análogamente al producto del Ejemplo 1, aunque aglomerados, sólo se habían derrumbado mínimamente y resultaba fácil reconocer las partículas originales. Por el contrario, el producto del Ejemplo comparativo 2, se había derrumbado por completo (ver la figura 2).

La figura proporcionada a continuación (figura 2) indica las diferencias entre el ensayo llevado a cabo con el producto de la invención, Ejemplo 3 (a la derecha), y Ejemplo comparativo 2 (a la izquierda).

50 **Caracterización de los ejemplos experimentales: 1 a 4**

| Ejemplo       | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|---------------|----------------|--------------------------------|
| 1             | 85000          | 2,1                            |
| Comparativo 2 | 93000          | 1,9                            |
| 3             | 88000          | 2,0                            |
| 4             | 90000          | 1,9                            |

**Ejemplo comparativo 5**

55 Se sometió la misma formulación que en el Ejemplo 1 a degradación en un plastógrafo con cámara de 70 cm<sup>3</sup>, correlacionado con rotores de tipo rodillo con una velocidad de rotación comprendida entre 50 y 200 rpm, con temperaturas del polímero comprendidas entre 210°C y 285°C durante un periodo de 4 minutos.

60 Se calandró el producto y, tras enfriarlo, se recortó formando cubos y se apiló tal como en el ensayo de referencia nº 16539/27 descrito anteriormente. Tras un día, el producto se había derrumbado por completo y los trozos originales

resultaban indistinguibles.

MFI (E)=5,3 g/10'

5 **Ejemplo comparativo 6**

Se sometió una muestra de Dutral CO058 a degradación en un plastógrafo con cámara de 70 cm<sup>3</sup>, correlacionado con rotores de tipo rodillo que presentaban una velocidad de rotación comprendida entre 50 y 200 rpm, con temperaturas del polímero comprendidas entre 210°C y 285°C durante un periodo de 4 minutos.

10 Se calandró el producto y, tras enfriarlo, se recortó formando cubos y se apiló tal como en el ensayo de referencia nº 16539/27 descrito anteriormente. Tras un día, el producto se había derrumbado por completo y los trozos originales eran indistinguibles.

15 MFI (E)=4,0 g/10'

**Comentarios sobre los ejemplos 5 y 6**

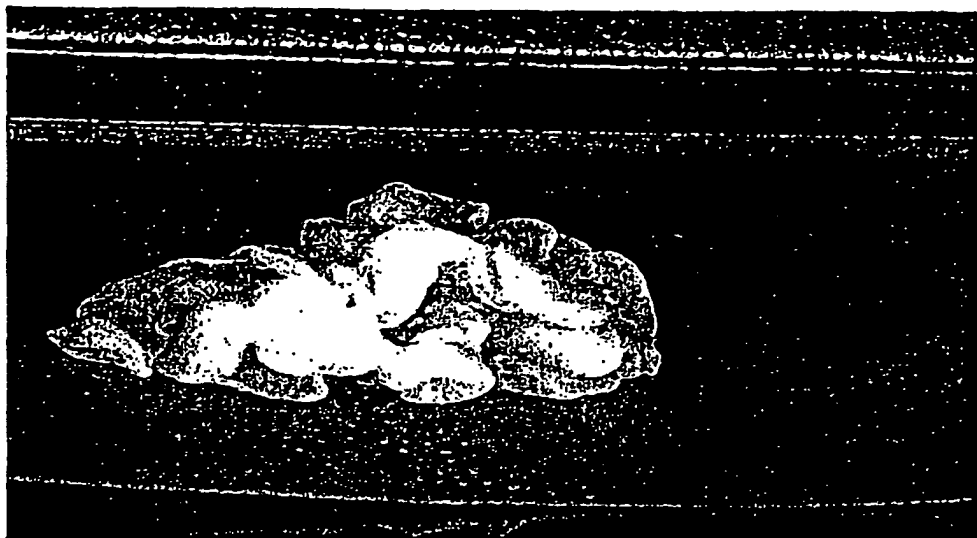
20 Los ejemplos comparativos 5 y 6 describen el carácter innovador del procedimiento, objeto de la presente invención. De hecho demuestran que resulta absolutamente insuficiente degradar termomecánicamente el producto para obtener una ventaja en la estabilidad de la forma. Por otra parte, resulta necesario utilizar un copolímero en bloque hidrogenado, respetando las condiciones del procedimiento, en particular los tiempos.



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de aditivos mejoradores del índice de viscosidad (V.I.I.), que incluye el tratamiento, bajo condiciones de cizalladura elevada, de una composición que comprende: (i) uno o más polímeros EP(D)M, e (ii) uno o más copolímeros en bloque de polivinilareno/dieno conjugado hidrogenado/polivinilareno, estando comprendida la proporción en peso (i)/(ii) entre 98:2 y 80:20, llevando a cabo dicho procedimiento a una temperatura comprendida entre 150°C y 400°C durante un tiempo no superior a 150 segundos y a un valor de cizalladura superior a 75 s<sup>-1</sup>.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la proporción en peso (i)/(ii) se encuentra comprendida entre 97:3 y 90:10.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 180°C y 320°C.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los polímeros EP(D)M se seleccionan de entre los copolímeros EPM (etileno-propileno) y los terpolímeros EPDM (etileno-propileno-dieno no conjugado), en el que el contenido en peso de etileno se encuentra comprendido entre 85% y 40%.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el contenido de etileno se encuentra comprendido entre 76% y 45%.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo a un valor de cizalladura superior a 400 s<sup>-1</sup>.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo durante un tiempo no superior a 90 segundos.
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polivinilareno presente en los copolímeros en bloque es el poliestireno.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el dieno conjugado hidrogenado presente en los copolímeros en bloque se selecciona de entre polibutadieno hidrogenado y poliisopreno hidrogenado, y las mezclas relacionadas.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo en un extrusor.
11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero EP(D)M es amorfo, presentando un contenido de etileno comprendido entre 62% y 40% en peso.
- 40 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el polímero EP(D)M es amorfo, presentando un contenido de etileno comprendido entre 55% y 45% en peso.
13. Utilización como aditivos mejoradores del índice de viscosidad (V.I.I.) de los productos obtenidos según la reivindicación 1.

**Fig. 1**



La figura 1 es una fotografía del material del Ejemplo 1 tras 2 días a temperatura ambiente

**Fig. 2**



La figura 2 es una fotografía que muestra las diferencias, tras 2 días, entre los ensayos llevados a cabo con el producto de la invención, Ejemplo 3 (a la derecha) y el del Ejemplo comparativo 2 (a la izquierda)