

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 412 359**

51 Int. Cl.:

**C10M 157/00** (2006.01)

**C10M 143/10** (2006.01)

**C10M 143/04** (2006.01)

**C10M 143/02** (2006.01)

**C10N 30/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2007 E 07711584 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 1984479**

54 Título: **Copolímeros de etileno-propileno adecuados para la modificación de aceites lubricantes y proceso para la preparación de los mismos**

30 Prioridad:

**16.02.2006 IT MI20060286**

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

**11.07.2013**

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (100.0%)  
Piazza Boldrini, 1  
20097 San Donato Milanese (MI) , IT**

72 Inventor/es:

**TANAGLIA, TIZIANO**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

**ES 2 412 359 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 adecuados para la modificación de aceites lubricantes y proceso para la preparación de los mismos

5

**[0001]** La presente invención se refiere a copolímeros de etileno-propileno adecuados para la modificación de aceites lubricantes y al proceso para la preparación de los mismos.

10

**[0002]** Los copolímeros y terpolímeros elastoméricos de etileno (en lo sucesivo indicados en la presente como EP(D)M) se usan ampliamente en el campo de los aditivos para aceites lubricantes (en el campo indicado con el término OCP “copolímero olefínico”), y sus características han sido estudiadas ampliamente.

15

**[0003]** En la selección del producto a usar en el sector, tienen una gran importancia aspectos vinculados al peso molecular, la distribución del peso molecular y el contenido de etileno del aditivo.

20

**[0004]** El peso molecular del polímero tiende a hacer que aumente la capacidad de espesamiento del aditivo, es decir, la capacidad de aumentar la viscosidad a una alta temperatura de la base de aceite. No obstante, para garantizar que las cadenas son estables bajo las condiciones de alto cizallamiento de las piezas lubricadas del motor, se prefieren pesos moleculares que en general son bajos y difíciles de obtener en plantas de polimerización.

25

**[0005]** Por este motivo, puede resultar preferible reducir, posteriormente en la cadena de producción, el peso molecular del polímero obtenido bajo condiciones convencionales en la planta de polimerización.

**[0006]** Los OCPs se venden tradicionalmente a fabricantes de aceite en forma de una solución concentrada (entre el 7 y aproximadamente el 12%) de polímero en aceite, y, consecuentemente, los procesos de reducción del peso molecular del polímero desarrollados en el sector se pueden clasificar de la manera siguiente:

30

- aquellos que comprenden la reducción del peso molecular en solución o en masa contextual con la disolución;
- aquellos que comprenden la reducción del peso molecular en masa y que sacan al mercado un OCP sólido, el cual se puede usar mediante simple disolución.

35

**[0007]** Las técnicas conocidas de degradación en una masticadora discontinua, en la cual las bases poliméricas experimentan un tratamiento termo-oxidativo y una posterior disolución en el mismo reactor, pertenecen a la primera categoría. Otros procesos, bien conocidos por los expertos en el sector, se basan en la degradación, por cizallamiento, de polímeros normalizados en solución. Otros procesos comprenden una fase de extrusión a alta temperatura en la cual el polímero se disuelve en aceite directamente a la salida de la extrusora (según se describe en la patente USA 4.464.493).

40

**[0008]** Los procesos en masa, predominantemente en extrusión a alta temperatura y alto cizallamiento, en los cuales el producto se recupera en forma de un sólido, pertenecen a la segunda categoría.

45

**[0009]** En este caso, si se superan los problemas conocidos referentes a la manipulación de productos de bajo peso molecular y, en la mayoría de los casos, amorfos, el proceso permite una productividad óptima y posibilita también comercializar el aditivo de OCP fuera del área geográfica en la que se produjo (planteando riesgos por una solución concentrada de OCP en aceite).

50

**[0010]** El proceso que permite la reducción más ventajosa de peso molecular de EP(D)M convencional para obtener OCPs sólidos, es el proceso de degradación termo-mecánica no oxidativa en extrusión, citado, por ejemplo, en la patente canadiense 991792.

55

**[0011]** Alternativamente, es posible llevar a cabo el proceso de degradación bajo las condiciones descritas en la solicitud de patente italiana MI98A 002774, del solicitante, es decir, en presencia de una sustancia de carácter hidroperóxido bajo condiciones de alto cizallamiento y a temperaturas moderadas con respecto a la degradación termo-mecánica tradicional.

60

**[0012]** Se sabe también que es posible mejorar la estabilidad de forma de OCPs usando cantidades moderadas de copolímeros en bloque de polivinilareno/polidieno hidrogenado conjugado/polivinilareno.

**[0013]** Finalmente, es posible obtener productos de bajo peso molecular en polimerización. En este caso, los productos así obtenidos, que presentan los mismos inconvenientes descritos anteriormente, tienden a crear problemas en las diversas fases de recuperación del producto (extracción, extrusión, etcétera). Estas producciones se caracterizan normalmente por una baja productividad e interrupciones de funcionamiento frecuentes.

**[0014]** Por ejemplo, el documento EP-A-0638611 se refiere a una mezcla polimérica sólida dimensionalmente estable que es efectiva como mejorador del índice de viscosidad, cuando se utiliza en una composición de aceite lubricante, preparándose dicha mezcla mezclando un polímero de etileno parcialmente cristalino y un copolímero amorfo.

5 **[0015]** Si los OCPs sólidos presentan ventajas en términos de productividad y costes de logística, los mismos requieren, sin embargo, un proceso de disolución que es todo menos sencillo.

10 **[0016]** Por muy bajo que sea el peso molecular, la planta de disolución requiere altas temperaturas (100 a 160 °C) y tiempos altos de disolución que varían entre 3 y 7 horas. Las plantas de disolución están caracterizadas también por rasgos precisos y distintivos que se refieren a los sistemas de agitación, los intervalos de temperatura y otras características (que difieren de una tecnología a otra) haciendo que sea necesario disponer de un disolvente apropiado para el proceso específico.

15 **[0017]** Los recipientes agitados tradicionalmente usados para producir, mediante dilución y mezcla de los diversos componentes y aditivos, la formulación final de aceite y otras especialidades de aceite, ciertamente no son adecuados para tratar OCPs sólidos.

20 **[0018]** Resulta en parte lógico creer que, incluso si no hay ningún OCP sólido conocido que contenga una cantidad pequeña de aceite, en general se puede facilitar la disolución de polímeros que contienen aceite y, en relación con la cantidad de aceite, la misma puede llegar a no requerir plantas de disolución específicas sino solo posiblemente modificadas.

25 **[0019]** No obstante, la producción de copolímeros de bajo peso molecular, tales como OCPs, que contienen aceite, no es en absoluto sencilla, y si el producto fuera amorfo, evidentemente aparecerían aspectos críticos de mayor significación.

30 **[0020]** En primer lugar, en la medida en la que la presencia de aceite hace que el cizallamiento del polímero resulte menos efectivo como consecuencia de la caída de viscosidad debida a la presencia de aceite, esto interferiría negativamente con el proceso de degradación termo-mecánica; esta dificultad se podría observar de manera mayor o menor en relación con la cantidad de aceite usada y la capacidad de la planta de extrusión para aumentar la velocidad de cizallamiento del proceso.

35 **[0021]** En segundo lugar, y esto es mucho más importante, el producto final, es decir, un OCP de bajo peso molecular extendido con aceite, presentaría una estabilidad dimensional algo reducida y, en cualquier caso, mucho peor que el producto obtenido en ausencia de aceite lo cual, sobre todo si es amorfo, crearía sin embargo problemas en la recuperación de los gránulos.

40 **[0022]** En otras palabras, la presencia de aceite en el OCP complicaría la recuperación del producto aguas abajo de la extrusora, en una fase que, en cualquier caso, es crítica.

45 **[0023]** Ahora se ha observado sorprendentemente que, aplicando el método que prevé el uso de pequeñas cantidades de copolímeros en bloque de polivinilareno/polidieno hidrogenado conjugado/polivinilareno combinadas con copolímeros de etileno-propileno (o etileno-propileno-dieno), es posible obtener OCPs extendidos con aceite que superan los aspectos e inconvenientes críticos antes mencionados.

50 **[0024]** De hecho se ha observado sorprendentemente que, por contraposición a un OCP normal en el cual la adición de aceite produce una fuerte reducción en la estabilidad de forma, en el caso de un OCP en el cual existe la presencia de copolímeros en bloque de polivinilareno/polidieno hidrogenado conjugado/polivinilareno, la adición de aceite permite obtener OCPs, que presentan una estabilidad de forma idéntica o solo reducida ligeramente pero, en cualquier caso, mayor de lo que se podría esperar lógicamente sobre la base de lo que se puede observar con el sistema de EP(D)M + aceite, sobre todo basándose en la reducción de la concentración total del copolímero en bloque que provocaría necesariamente el uso de aceite.

55 **[0025]** De hecho, en la medida en la que la adición de aceite no puede modificar la relación entre EP(D)M y copolímero en bloque (establecida por varios parámetros, tales como las propiedades y el coste del aditivo), la misma provocaría necesariamente una reducción de la concentración total del propio copolímero en bloque.

60 **[0026]** No obstante, se ha observado sorprendentemente que ni el efecto de dilución del copolímero en el bloque ni el aumento de fluidez que se deriva del uso de aceite, son efectivos para reducir significativamente la estabilidad de forma del OCP final extendido con aceite. Incluso se ha observado que, dentro de un intervalo más estrecho de concentración de aceite, se obtiene una mejora no esperada en la estabilidad de forma del aditivo con respecto al producto análogo no extendido con aceite.

**[0027]** También se ha observado sorprendentemente que, con una alta velocidad de cizallamiento y en presencia de una sustancia de carácter hidroperóxido, el efecto del aceite sobre el proceso de degradación se incrementa o no reduce la eficacia del mismo. Por el contrario, la presencia de aceite reduce claramente la eficacia del proceso de termodegradación simple en extrusión.

5

**[0028]** De acuerdo con esto, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de mejoradores del índice de viscosidad (V.I.I.) de aceites lubricantes, que comprende un tratamiento de mezcla bajo condiciones de velocidad de cizallamiento superiores a  $50 \text{ s}^{-1}$  de una composición que comprende (i) uno o más polímeros de EP(D)M, (ii) uno o más copolímeros en bloque de polivinilareno/polidieno conjugado hidrogenado/polivinil-areno y (iii) aceite lubricante, estando presente (ii) en una concentración de entre el 1,5 y el 20% en peso, de la forma más preferente entre el 3 y el 9%, mientras que (iii) está presente en una concentración que va desde el 1,5 al 45% en peso, de la forma más preferente del 3 al 25%. El proceso anterior se lleva a cabo a una temperatura que va preferentemente de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , de la manera más preferente de  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $320 \text{ }^\circ\text{C}$ .

10

15

**[0029]** El aceite que se puede usar según la presente invención es preferentemente aceite mineral por motivos económicos. No obstante, no se excluye el uso de bases de aceite sintéticas.

**[0030]** Entre las bases de aceite minerales, las preferidas son parafínicas con un punto de inflamación en vaso cerrado preferentemente mayor que  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , de la forma más preferente igual a o mayor que  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

20

**[0031]** La expresión "alto cizallamiento" se refiere a una velocidad de cizallamiento mayor que  $50 \text{ s}^{-1}$ , preferentemente mayor que  $400 \text{ s}^{-1}$ .

25

**[0032]** El aceite se alimenta preferentemente después de ser absorbido en el copolímero en bloque y se usa con relaciones de copolímero en bloque/aceite que varían de 1 a 5.

**[0033]** El proceso se lleva a cabo preferentemente en presencia de una sustancia de carácter hidroperóxido, en este caso, la temperatura de las áreas de alto cizallamiento no debe superar  $260 \text{ }^\circ\text{C}$ . La sustancia de carácter hidroperóxido se usa en una concentración que va del 0 al 8%, preferentemente del 0,15 al 1%.

30

**[0034]** Entre las sustancias de carácter hidroperóxido, las preferidas son: hidroperóxido de tert-butilo, hidroperóxido de isoamilo, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de isopropilo.

**[0035]** El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo preferentemente usando máquinas comunes de transformación de materiales poliméricos que permitan las velocidades de cizallamiento antes indicadas, por ejemplo, una extrusora en continuo o, preferentemente, una extrusora de doble husillo o extrusora del tipo co-amasadora. La planta de extrusión consta en general de una zona de alimentación en la cual dosificadores gravimétricos o volumétricos dosifican los diversos componentes y los envían a la entrada de la extrusora.

35

**[0036]** La extrusora, de un solo husillo, doble husillo (co-o contra-rotatoria), co-amasadora, calienta y envía los gránulos de los productos alimentados hacia un área de mezcla. El efecto combinado de la temperatura, el mezclado y la compresión sobre el producto lleva a la plastificación de las diversas bases poliméricas y, continuando y/o intensificando el proceso, a una mezcla íntima y a la degradación. La duración del proceso no supera los 150 segundos, preferentemente los 90 segundos, provocando, en otro caso, la degradación no controlada de los materiales alimentados.

45

**[0037]** En la realización más sencilla de la presente invención, a la cual se refieren los ejemplos experimentales, el copolímero en bloque y el aceite se alimentan contextualmente a la base polimérica de EP(D)M, aunque es posible alimentar el copolímero en bloque y el aceite a un área aparte de la extrusora tras la alimentación de la base de EP(D)M, suficiente sin embargo para garantizar una mezcla íntima.

50

**[0038]** El término EP(D)M se refiere tanto a copolímeros de EPM (etileno-propileno) como a EPDM (terpolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado), en donde el contenido en peso de etileno está comprendido preferentemente entre el 85 y el 40%, de la forma más preferente entre el 76% y el 45%. El posible dieno no conjugado está presente preferentemente en una cantidad máxima del 12% en peso, de la forma más preferente el 5% en peso, y todavía más preferentemente cero. Los polímeros de EP(D)M tienen preferentemente las siguientes propiedades:

55

\*\* Peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) preferentemente entre 70.000 y 500.000, de la forma más preferente entre 90.000 y 450.000;

60

\*\* Poldispersidad expresada como  $M_w/M_n$  preferentemente menor que 5, de la forma más preferente entre 1,8 y 4,9;

\*\* Relación entre el índice de fluidez a un peso de 21,6 kg y el índice de fluidez a un peso de 2,16 kg, ambos a una temperatura de 230 °C, comprendida preferentemente entre 18 y 60, de la forma más preferente entre 20 y 40.

5 **[0039]** El peso molecular  $M_w$  se mide por medio de GPC con un detector de índices de difracción.

**[0040]** En el caso de EPDM, el dieno se selecciona preferentemente de entre:

- 10 -- 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; 3,7-dimetil-1,7-octadieno;  
 -- dienos alicíclicos de un solo anillo, tales como 1,4-ciclo hexadieno; 1,5-ciclo-octadieno; 1,5-ciclododecadieno;  
 -- dienos que tienen anillos alicíclicos condensados y puenteados, tales como metiltetrahydroindeno; dicitopentadieno; biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno;  $C_1$ - $C_8$ -alqueniil,  $C_2$ - $C_8$ -alquiliden,  $C_3$ - $C_{12}$ -ciclo-alqueniil y  $C_3$ - $C_{12}$ -ciclo-alquiliden norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno; 5-etiliden-2-norborneno (ENB); 5-propenil-2-norborneno.

15 **[0041]** En la realización preferida, el dieno es 5-etiliden-2-norborneno (ENB).

20 **[0042]** El proceso de la presente invención se aplica tanto a polímeros de EP(D)M amorfos y semi-cristalinos como a mezclas relativas, preferentemente mezclas de EPM cristalino con polímeros de EPM amorfos, o a polímeros de EPM amorfos. Debería recordarse que los polímeros de EP(D)M amorfos tienen un contenido de etileno comprendido preferentemente entre el 62% y el 40% en peso, de la forma más preferente entre el 55% y el 45% en peso. Por otro lado, el EP(D)M semi-cristalino se caracteriza por un contenido de etileno en peso comprendido preferentemente entre el 85% y el 63% en peso, de la forma más preferente entre el 76% y el 68% en peso.

25 **[0043]** El peso molecular de EP(D)M en la alimentación para el proceso, objeto de la presente invención, no representa un aspecto crítico. No obstante, es preferible tener un peso molecular medio en peso mayor que 150.000 para evitar problemas en la alimentación de la extrusora. No obstante, no es aconsejable la superación de un peso molecular de 250.000 para evitar un consumo excesivo de energía y llegar al par aceptable máximo para el motor de la extrusora.

30 **[0044]** El componente indicado como copolímero en bloque hidrogenado se caracteriza por una estructura en bloque en la cual cadenas de polivinilareno, preferentemente poliestireno, se alternan con cadenas polidiolefinicas conjugadas hidrogenadas.

35 **[0045]** Obtenidos típicamente mediante catálisis aniónica escalonada, los copolímeros en bloque tienen estructuras bien conocidas para los expertos en el sector. Los mismos constan de una parte "blanda" y de una parte "dura". La parte blanda se selecciona preferentemente de entre polibutadieno hidrogenado, poliisopreno hidrogenado, y el copolímero de butadieno-isopreno hidrogenado.

40 **[0046]** Por otro lado, la parte dura consta de secciones de cadena de polivinilareno.

45 **[0047]** En la realización preferida, el copolímero en bloque se selecciona de entre SEBS, es decir, copolímeros en bloque de estireno/etileno-buteno/estireno.

50 **[0048]** El copolímero en bloque, hidrogenado, que se puede usar en el proceso de la presente invención tiene un contenido vinilaromático, preferentemente estireno, comprendido preferentemente entre el 15 y el 50% en peso. Por lo tanto, el mismo producto tiene entre un 85 y un 50% en peso de unidades de diolefina conjugada hidrogenada, seleccionándose las anteriores unidades de diolefina conjugada hidrogenada de entre butadieno, isopreno, copolímero de butadieno-isopreno, y mezclas relativas. En el caso de butadieno, preferentemente por lo menos un 20% con concatenación 1,2.

55 **[0049]** El peso molecular del copolímero en bloque, hidrogenado, está comprendido preferentemente entre 45.000 y 250.000, de la forma más preferente entre 50.000 y 200.000.

**[0050]** La relación entre polímero de EP(D)M y copolímero en bloque puede estar comprendida preferentemente entre 98:2 y 80:20, debido al coste de los copolímeros en bloque hidrogenados, aunque lo más preferible es mantener una relación de entre 97:3 y 90:10.

60 **[0051]** Estas bajas cantidades de copolímero en bloque, hidrogenado, también pueden resultar ventajosas debido al hecho de que, puesto que no entran en la formulación final en cantidades suficientes para influir en las prestaciones, la selección del producto más económico y con las mejores características desde el punto de vista de la estabilidad de forma resulta mucho más amplia.

**[0052]** Por lo tanto, el proceso de la presente invención permite obtener un aditivo de OCP, caracterizado porque está extendido con aceite y también tiene una estabilidad de forma suficiente para posibilitar el uso de máquinas de acabado normales para materiales plásticos y también permite la recuperación del producto.

5 **[0053]** Por lo tanto, la invención consiste en un proceso de transformación en el cual el copolímero o terpolímero de etileno, mezclado con copolímeros en bloque hidrogenados y aceite, se somete a un tratamiento para reducir el peso molecular bajo condiciones de alto cizallamiento y alta temperatura.

10 **[0054]** También es posible y preferible llevar a cabo el proceso de degradación bajo las condiciones descritas en la solicitud de patente italiana MI98A 002774, del mismo solicitante, es decir, en presencia de una sustancia de carácter hidroperóxido bajo condiciones de alto cizallamiento y a temperaturas moderadas con respecto a la termodegradación tradicional, obteniéndose así una alta eficiencia de degradación para superar los problemas antes mencionados vinculados a la disminución de la eficiencia de degradación del proceso termo-mecánico tradicional en presencia de aceite.

15 **[0055]** Finalmente, es posible llevar a cabo el proceso de degradación en presencia de una sustancia de carácter hidroperóxido bajo condiciones de alto cizallamiento y regulando el grado de ramificación mediante la dosificación de un monómero de vinilo polifuncional.

20 **[0056]** En otra realización opcional de la presente invención, el proceso de la presente invención se puede llevar a cabo dentro de la fase de acabado del proceso de producción de la base polimérica de generación. En este caso, la totalidad, o preferentemente, una parte del polímero en la fase de acabado (antes del conformado final) se retira del flujo convencional y se envía a la máquina de transformación seleccionada para el proceso objeto de la invención.

25 **[0057]** Los siguientes ejemplos se proporcionan para entender mejor la presente invención únicamente con fines ilustrativos y no limitativos.

### Ejemplos

30 **[0058]** Material:

- Copolímero de etileno-propileno Dutral<sup>R</sup> CO058 – Polimeri Europa

- 35
- 48% en peso de propileno
  - ML (1+4) a 100°C = 78
  - MFI (L) = 0,6
  - MFI (L) = 0,3

- 40
- Copolímero de SEBS Europrene<sup>R</sup> SOL TH 2315 – Polimeri Europa

- 30% en peso de estireno
- Mw = 170.000
- 40% butadieno concatenación 1-2 (vinilo)

- 45
- Aceite parafínico OBI 10 aceite lubricante Agip
    - Punto de inflamación = 215°C en vaso cerrado
    - Viscosidad cinemática = 62,5 cSt a 40°C

50 **[0059]** Todos los ejemplos se llevan a cabo usando una extrusora de doble husillo, co-rotatoria, del tipo Maris TM35V, con un perfil de husillo y una velocidad de rotación tales que se obtiene una velocidad de cizallamiento de aproximadamente 1.000 s<sup>-1</sup> y un tiempo de proceso de aproximadamente 1 minutos (60 segundos).

### Ejemplo comparativo 1

55 **[0060]** La siguiente base polimérica se alimentó a una extrusora de doble husillo Maris TM 35V, L/D = 32, temperatura máxima 275°C, RPM = 275;

- 60
- 100% de CO058  
Se recuperó un producto que posteriormente se amasó en un mezclador abierto 130°C.  
Se efectuó un análisis de índice de fluidez sobre este producto con un peso de 2,16 kg a temperaturas de 190°C (E) y 230°C (L).

MFI (E) = 6,0 g/10'

MFI (L) = 11,4 g/10'

### Ejemplo comparativo 2

5 **[0061]** La siguiente base polimérica se alimentó a una extrusora de doble husillo Maris TM 35V, L/D = 32, temperatura máxima 265°C, RPM = 275:

- 96% de CO058
- 4% de SOLTH 2315

10

**[0062]** Se recuperó un producto que posteriormente se amasó en un mezclador abierto a 130°C.

**[0063]** Se efectuó un análisis de índice de fluidez sobre este producto con un peso de 2,16 kg a temperaturas de 190°C (E) y 230°C (L).

15

MFI (E) = 6,0 g/10'  
MFI(L) = 11,8 g/10'

### Ejemplo comparativo 3

20

**[0064]** La siguiente base polimérica se alimentó a una extrusora de doble husillo Maris TM 35V, L/D =32, temperatura máxima 270°C, RPM=275:

25

- 96,4% de CO058
- 3,6% de SOLTH 2315

**[0065]** Se recuperó un producto que posteriormente se amasó en un mezclador abierto a 130 °C.

**[0066]** Se efectuó un análisis de índice de fluidez sobre este producto con un peso de 2,16 kg a temperaturas de 190°C (E) y 230 °C (L).

30

MFI (E) = 7,0 g/10'  
MFI (L) = 13,9 g/10'

### Ejemplo 4

35

**[0067]** La siguiente base polimérica se alimentó a una extrusora de doble husillo Maris TM 35V, L/D = 32, temperatura máxima 260°C, RPM = 275:

40

- 86,4% de CO058
- 3,6% de SOLTH 2315
- 10% de aceite parafínico blanco OBI 10

(la relación entre SEBS y CO058 sigue siendo idéntica a la del ejemplo comparativo 1)

45

**[0068]** Se recuperó un producto que posteriormente se amasó en un mezclador abierto a 130°C.

**[0069]** Se efectuó un análisis de índice de fluidez sobre este producto con un peso de 2,16 kg a temperaturas de 190°C (E) y 230°C (L).

50

MFI (E) = 7,1 g/10'  
MFI (L) = 14,3 g/10'

**[0070]** Añadiendo el 10% de aceite en diferentes productos (5), con la misma composición que el Ejemplo 1, se creó una línea de calibración que permitió extrapolar el MFI(E) de la parte polimérica del Ejemplo 2.

55

MFI (E) = 6,1 (extrapolado)

**[0071]** Al analizar composiciones e índices de fluidez de los ejemplos comparativos 1 a 3, se puede observar lo siguiente:

60

- En el Ejemplo comparativo 1, un OCP amorfo sin la presencia de SEBS con el mismo MFI que la parte polimérica del producto del Ejemplo 4.

- En el ejemplo comparativo 2, un OCP amorfo con la misma concentración de SEBS y el mismo MFI que la parte polimérica del producto del Ejemplo 4.
- En el Ejemplo comparativo 3, un OCP amorfo con la misma concentración total de SEBS y el mismo MFI que el producto del Ejemplo 4.

5

**[0072]** Ciertamente, sería legítimo esperar que el efecto del aceite tendería a reducir considerablemente la estabilidad de forma del producto debido al efecto de la fluidez inducida por el aceite y también a la dilución del SEBS.

10

**[0073]** Por lo tanto, se puede esperar que el producto del Ejemplo 4 diverja claramente con respecto al del Ejemplo comparativo 2 y que, en una primera aproximación, sea análogo al del Ejemplo comparativo 3.

**[0074]** Además, no se puede excluir que el producto, debido al efecto del 10% de aceite, pueda anular el efecto de 4% de SEBS.

15

**[0075]** Se cortaron varios cubos con un lado de aproximadamente 0,5 cm a partir de cada muestra calandrada de ejemplos 1c (c=comparativo) a 4, y a continuación los mismos se apilaron para formar un montón con forma de pirámide. A continuación, las pilas de cubos se dejaron a temperatura ambiente durante una semana.

20

**[0076]** El resultado de las pruebas se ilustra en la fotografía de la figura 1, en la cual las tres pilas de delante son las correspondientes de los Ejemplos 2c, 4 y 3c, mientras que lo que queda de la pila del Ejemplo 1c se sitúa detrás.

**[0077]** Se muestra claramente de forma completa que el efecto del aceite no anula el correspondiente del SEBS.

25

**[0078]** La Figura 2 compara las pilas obtenidas con los productos de los Ejemplos 4 (a la izquierda) y 3c (a la derecha). Las fotografías de la parte superior de la figura se refieren a la parte superior de las pilas, mientras que las fotografías de la parte inferior de la figura se refieren a la pila a la que se ha dado la vuelta.

30

**[0079]** Se puede observar sin dificultad y sin la posibilidad de error, que, incluso si el producto de la invención tiene la misma fluidez (peso molecular aparente), el mismo presenta una mejora diferenciada en la estabilidad de forma.

35

**[0080]** Por otro lado, la Figura 3 compara las pilas de productos del Ejemplo 2c (a la izquierda) y el Ejemplo 4 (a la derecha). A pesar de la diferente concentración de SEBS y la diferente fluidez (MFI) (que, por ejemplo, hacen que el producto del Ejemplo 2c sea mucho más estable que el correspondiente del Ejemplo 3c), los dos productos no presentan diferencias evidentes en cuanto a estabilidad de forma, y en cualquier caso no tan evidentes como las correspondientes entre los ejemplos mostrados en la figura 2.

**[0081]** Para confirmar estas observaciones, se llevaron a cabo pruebas dinámico-mecánicas (DMA) con barrido de frecuencia, a una temperatura de 40°C, desde  $3 \cdot 10^{-3}$  a 100 rad/s.

40

**[0082]** En la figura 4 se muestra la tendencia de  $\tan \delta$  con la frecuencia de los productos de los Ejemplos 1c a 4. Se confirman las observaciones realizadas sobre los montones de partículas, así como también la gran diferencia entre el producto del Ejemplo 3c y el producto del Ejemplo 4 que no diverge de manera clara con respecto al del Ejemplo 2c.

45

**[0083]** El aspecto más evidente de estos datos es el referente al efecto de la concentración de SEBS. Tal como se esperaba, cambiando el contenido de SEBS desde 4 a 3,6%, la estabilidad de forma experimenta un deterioro claro (tal como resulta evidente a partir de una comparación entre el Ejemplo 2c y 3c y que también se puede asumir a partir de una comparación entre el Ejemplo 1c y 2c).

50

**[0084]** Por el contrario, pasando del 4% al 3,6% de SEBS con la adición de aceite (10%), no se observa este deterioro en la estabilidad de forma, o el mismo por lo menos es mucho menos evidente.

55

**[0085]** Los Ejemplos 5 a 7 muestran de forma adecuada que, con una alta velocidad de cizallamiento y en presencia de una sustancia de carácter hidroperóxido, el efecto de aceite sobre el proceso de degradación se incrementa, o, en cualquier caso, no reduce su eficacia. Por el contrario, la presencia de aceite reduce considerablemente la eficacia del proceso de termodegradación simple en la extrusión.

**[0086]** Por lo tanto, puede resultar aconsejable usar este método de degradación para producir OCP extendido con aceite con un peso molecular particularmente bajo.

60

#### **Ejemplo comparativo 5**

**[0087]** La siguiente base polimérica se alimentó a una extrusora de doble husillo Maris TM 35V, L/D = 32, usando el mismo perfil térmico que el Ejemplo 4, a una temperatura máxima de 260 °C, RPM = 275:

- 96% de C0058
- 4% de SOLTH 2315

5 **[0088]** Se recuperó un producto que posteriormente se amasó en un mezclador abierto a 130°C.

**[0089]** Se efectuó un análisis de índice de fluidez sobre este producto, con un peso de 2,16 kg, a temperaturas de 190°C (E) y 230°C (L).

10 MFI (E) = 8,1 g/10'  
MFI (L) = 16,7 g/10'

**[0090]** Se muestra claramente que el efecto del aceite sobre la degradación reduce la eficacia.

#### 15 **Ejemplo comparativo 6**

**[0091]** La siguiente base polimérica se alimentó a una extrusora de doble husillo Maris TM 36V, L/D = 32, temperatura máxima 200°C, RPM = 275:

- 96 partes de C0058
- 4 partes de SOLTH 2315
- 0,9 partes de TBHP 70% en solución acuosa

**[0092]** Se recuperó un producto que se amasó posteriormente en un mezclador abierto a 130°C.

25 **[0093]** Se efectuó un análisis de índice de fluidez sobre este producto, con un peso de 2,16 kg, a temperaturas de 190°C (E).

MFI (E) = 7,5 g/10'

#### 30 **Ejemplo 7**

**[0094]** La siguiente base polimérica se alimentó a una extrusora de doble husillo Maris TM 35V, L/D = 32, usando el mismo perfil térmico que el Ejemplo 6c, a una temperatura máxima de 200°C, RPM = 275:

- 86,4 partes de CO058
- 3,6 partes de SOLTH 2315
- 10 partes de aceite parafínico blanco OBI 10
- 0,9 partes de TBHP 70% en solución acuosa

40 **[0095]** Se recuperó un producto que posteriormente se amasó en un mezclador abierto a 130°C.

**[0096]** Se efectuó un análisis de índice de fluidez sobre este producto, con un peso de 2,16 kg a temperaturas de 190°C (E).

45 MFI (E) = 10,2 g/10'  
MFI (E) = 8,0 g (extrapolado)

50 **[0097]** Se muestra claramente que, incluso si el efecto del aceite sobre la degradación tradicional pudiera reducir la eficacia, usando la tecnología que prevé el uso de hidroperóxido, además de obtener la eficacia conocida (la degradación tiene lugar a 200°C en lugar a 260°C), se anula el efecto de la presencia de aceite en el proceso de degradación o, más bien, el mismo se invierte.

#### **Ejemplo comparativo 8**

55 **[0098]** 180 g del producto de Ejemplo comparativo 2 se plastificaron en un mezclador abierto que tenía rodillos regulados por termostato a 130°C, y a una distancia de 1,4 mm, a continuación se alimentaron 20 g de aceite parafínico OBI 10. El mezclado se continuó durante 12 minutos (según una técnica de mezclado bien consolidada) plastificando el producto sobre la superficie del rodillo, y cortando y reinsertándolo entre los rodillos durante por lo menos 12 veces con el fin de perfeccionar el mezclado.

60 **[0099]** Se efectuó un análisis de índice de fluidez sobre el producto así obtenido, con un peso de 2,16 kg a temperaturas de 190°C (E).

MFI (E) = 6,9 g/10'

[0100] Este producto se puede comparar fácilmente con el Ejemplo 4 de la invención y el Ejemplo comparativo 3.

[0101] Se llevó a cabo una prueba dinámico-mecánica (DMA) con barrido de frecuencia, a una temperatura de 40°C, desde  $3 \cdot 10^{-3}$  hasta 100 rad/s.

[0102] En la figura 5 se muestran la tendencia de  $\tan \delta$  con la frecuencia del producto del Ejemplo 8c en comparación con los de los Ejemplos 3c y 4.

[0103] Sorprendentemente se verificó que el simple mezclado del aceite con el producto obtenido previamente por degradación de EPM + SEBS no presenta la misma estabilidad dimensional que el obtenido por la degradación contextual de SEBS + EPM + aceite (en las concentraciones indicadas en las reivindicaciones).

[0104] Por el contrario, el producto del Ejemplo 8c demuestra ser similar al producto del Ejemplo comparativo 3 caracterizado por la misma fluidez (MFI) y la misma concentración total de SEBS.

[0105] A partir de los datos así obtenidos, parece extremadamente probable en este momento que el método, objeto de la presente invención, puede incluso aumentar (para contenidos de aceite menores que el 10%) la estabilidad y forma del producto obtenido con el peso molecular y la relación de EPM/SEBS iguales.

#### Ejemplo 9

[0106] La siguiente base polimérica se alimentó a una extrusora de doble husillo Maris TM 35V, L/D = 32, a una temperatura máxima de 265°C, RPM = 275:

- 90,1 partes de CO058
- 3,3 partes de SOLTH 2315
- 6,6 partes de aceite parafínico blanco OBI 10

[0107] Se recuperó un producto que posteriormente se amasó en un mezclador abierto a 130°C.

[0108] Se efectuó un análisis de índice de fluidez sobre este producto, con un peso de 2,16 kg, a temperaturas de 190°C (E).

MFI (E) = 6,9 g/10'  
MFI (E) = 6,5 (extrapolado)

#### Ejemplo 10

[0109] La siguiente base polimérica se alimentó a una extrusora de doble husillo Maris TM 35V, L/D = 32, a una temperatura máxima de 275°C, RPM = 275:

- 90,1 partes de CO058
- 3,3 partes de SOLTH 2315
- 6,6 partes de aceite parafínico blanco OBI 10

[0110] Se recuperó un producto que posteriormente se amasó en un mezclador abierto a 130°C.

[0111] Se efectuó un análisis de índice de fluidez sobre este producto con un peso de 2,16 kg a temperaturas de 190°C (E).

MFI (E) = 8,5 g/10'  
MFI (E) = 7,4 (extrapolado)

#### Ejemplo 11

[0112] Se alimentó la siguiente base polimérica a una extrusora de doble husillo Maris TM 35V, L/D = 32, a una temperatura máxima de 270°C, RPM = 275:

- 92,5 partes de CO058
- 3,4 partes de SLOTH 2315
- 5,1 partes de aceite parafínico blanco OBI 10

[0113] Se recuperó un producto que posteriormente se amasó en un mezclador abierto a 130°C.

[0114] Se efectuó un análisis de índice de fluidez sobre este producto, con un peso de 2,16 kg, a temperaturas de 190°C (E).

MFI (E) = 7,9 g/10'

5 MFI (E) = 7,2 (extrapolado)

[0115] Los productos de los Ejemplos 9, 10 y 11 están caracterizados por un contenido de SEBS (con respecto al polímero total) análogo o ligeramente inferior al del Ejemplo comparativo 3 (3,6% de SEBS).

10 [0116] Los productos de los Ejemplos comparativos 9 y 10 están caracterizados por un contenido de SEBS del 3,53% con respecto al polímero total, mientras que el producto del Ejemplo 11 tiene un 3,58% de SEBS con respecto al polímero total.

15 [0117] Se llevaron a cabo pruebas de estabilidad de forma, totalmente análogas a las mostradas en las figuras 1 a 3, que indican un comportamiento análogo para los productos de los Ejemplos 9 a 11.

[0118] Aparte de las diferencias no evidentes en fluidez (índice de fluidez), todas ellas presentaron de hecho un contenido de SEBS muy similar, tanto como valor absoluto así como relación, con respecto al polímero.

20 [0119] Estos productos presentan una estabilidad de forma mucho mejor con respecto a la del Ejemplo comparativo 3, según se muestra en la figura 6 para el producto del Ejemplo 9.

25 [0120] La figura 6, de hecho, muestra las fotografías de la pila formada con el producto del Ejemplo 9, tanto en la parte superior (izquierda) como en la parte inferior (derecha). Se puede considerar claramente que el producto del Ejemplo 9, y por lo tanto también de los Ejemplos 10 y 11, presenta una mejor estabilidad de forma con respecto al ejemplo comparativo, tal como resulta bastante evidente comparando estas imágenes de la pila en relación con el producto del Ejemplo comparativo 3 mostrado en las figuras 1 y 2.

30 [0121] Por lo tanto, se muestra claramente que el uso de aceite combinado con SEBS no solamente permite el mantenimiento de una suficiente estabilidad dimensional del producto extendido con aceite, que, gracias a la presencia de aceite, se puede disolver en un tiempo menor o bajo condiciones de temperatura o agitación menos drásticas, sino que, para concentraciones más limitadas de aceite, incluso puede mejorar la estabilidad de forma del producto con un contenido de SEBS (con respecto al polímero) y una fluidez iguales.

35 [0122] Por lo tanto, el método referente a la presente invención puede permitir obtener productos extendidos con aceite, con un peso molecular extremadamente bajo, caracterizados por una estabilidad de forma, que, en cualquiera de los casos, es suficiente para su procesado en la línea de acabado de la planta de extrusión. Dentro de un intervalo más limitado de aceite (hasta una relación de aproximadamente 2,5 entre aceite y SEBS), se obtiene una mejora en la estabilidad dimensional del producto final extendido con aceite, con respecto a la referencia.

40 [0123] Disminuyendo el porcentaje de aceite con respecto al polímero, se limitan naturalmente (pero no se anulan) las ventajas en la disolución del producto, aunque la estabilidad de forma del mismo se incrementa mejorándola con respecto al producto correspondiente no extendido con aceite.

45 **Evaluación como aditivo V.I.I. (Mejorador del Índice de Viscosidad)**

[0124] Los productos de los Ejemplos 4 y 10 se disolvieron en aceite de referencia SN 150 que contenía un 0,3% de aditivo de PPD (Depresor del Punto de Fluidez), con el fin de evaluar las propiedades a baja temperatura. La base de aceite SN 150 presenta las siguientes características:

50 Viscosidad cinemática KV 100°C = 5,3 cSt

Punto de Fijación = -36,5°C (Punto de Fluidez = -36°C).

55 [0125] "Punto de Fijación" se refiere al punto de congelación determinado por medio de un instrumento automático de barrido de temperaturas. El Punto de Fluidez es igual al Punto de Fijación aunque aproximadamente tres grados mayor.

[0126] Con fines ilustrativos, se sometió a prueba un producto amorfo comercial (polímero A), que presentaba un peso molecular extremadamente similar al del producto del Ejemplo 10, indicado como producto A.

	Punto de fijación °C	KV 100°C cSt	Índice de Viscosidad
Aceite de base de ref.	-36,5	5,3	98
Sol. 1,0% Ejemplo 4	-36,2	10,2	139
Sol. 1,0% Ejemplo 10	-36,3	9,6	136
Sol. 1,0% Producto A	-36,0	9,5	135
Sol. 1,8% Ejemplo 4	-35,7	17,1	
Sol. 1,8% Ejemplo 10	-35,9	15,5	

- 5 **[0127]** Las concentraciones del producto de los Ejemplos 10 y 4 están destinadas a expresarse como concentraciones en peso de polímero (parte activa): por lo tanto, el aceite OBI 10 se excluye del cálculo del aditivo (por ejemplo, la solución al 1,8% de polímero del Ejemplo 4 en aceite se preparó mediante disolución del 2% del producto del Ejemplo 4).
- 10 **[0128]** A partir de los datos comparativos, se puede deducir que el producto obtenido de acuerdo con la presente invención se puede usar como aditivo de V.I.I. en el sector de los aceites lubricantes, sin contraindicaciones particulares, aunque presentando propiedades a baja temperatura en concordancia con productos amorfos (punto de fluidez absolutamente similar al aceite de base que contiene PPD, es decir, sin interferencia). Esta observación también es válida cuando la concentración de polímero en aceite se incrementa considerablemente (1,8%).
- 15 **[0129]** Este valor experimental confirma que, introduciendo pequeñas cantidades de copolímero del tipo SEBS y aceite parafínico, no se producen contraindicaciones evidentes en la aplicación final.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la preparación de mejoradores del índice de viscosidad (V.I.I.) de aceites lubricantes, que comprende un tratamiento de mezclado bajo condiciones de velocidad de cizallamiento mayores que  $50 \text{ s}^{-1}$ , de una composición que comprende:
- 10 (i) uno o más polímeros de EP(D)M  
(ii) uno o más copolímeros en bloque de polivinilareno/polidieno hidrogenado conjugado/polivinilareno; y  
(iii) aceite lubricante,  
estando presente (ii) en una concentración de entre el 1,5 y el 20% en peso mientras que (iii) está presente en una concentración comprendida entre el 1,5 y el 45% en peso.
- 15 2. Proceso según la reivindicación 1, en el que la concentración de componente (ii) está comprendida entre el 3 y el 9%, mientras que la concentración de componente (iii) está comprendida entre el 3 y el 25%.
3. Proceso según la reivindicación 1 ó 2, en el que el tratamiento de cizallamiento se efectúa a una temperatura comprendida entre  $150^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ .
- 20 4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aceite se alimenta después de ser absorbido en el copolímero en bloque.
5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento de mezclado se efectúa con relaciones de copolímero en bloque/aceite comprendidas entre 1 y 5.
- 25 6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento de mezclado se lleva a cabo en presencia de una sustancia de carácter hidroperóxido.
7. Proceso según la reivindicación 6, en el que la temperatura en el área de alto cizallamiento es inferior a  $260^\circ\text{C}$ .
- 30 8. Proceso según la reivindicación 6 ó 7, en el que la sustancia de carácter hidroperóxido se usa en una concentración comprendida entre el 0 y el 8%, preferentemente entre el 0,15 y el 1%.
9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero en bloque, hidrogenado, está caracterizado por una estructura en bloque en la cual cadenas de polivinilareno, preferentemente poliestireno, se alternan con cadenas polidiolefinicas conjugadas hidrogenadas.
- 35 10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero en bloque, hidrogenado, tiene un contenido vinilaromático comprendido entre el 15 y el 50% en peso, y un contenido de unidades diolefinicas conjugadas hidrogenadas comprendido entre el 85 y el 50% en peso.
- 40 11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las unidades diolefinicas conjugadas hidrogenadas se obtienen a partir de butadieno, isopreno, copolímero de butadieno-isopreno, y mezclas relativas.
- 45 12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el peso molecular del copolímero en bloque, hidrogenado, está comprendido entre 45.000 y 250.000, preferentemente entre 50.000 y 200.000.
13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación entre el polímero de EP(D)M y el copolímero en bloque está comprendida entre 98:2 y 80:20.
- 50 14. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero en bloque se selecciona de entre copolímeros en bloque de estireno/etileno-buteno/estireno (SEBS).
15. Aditivos mejoradores del índice de viscosidad (V.I.I.) de aceites lubricantes, obtenidos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 55 16. Uso de los aditivos mejoradores del índice de viscosidad de aceites lubricantes según la reivindicación 15, en una cantidad comprendida entre el 0,2 y el 5% en peso, expresada como una suma de EP(D)M + copolímero en bloque, hidrogenado, con respecto al total de la formulación final del aceite lubricante.

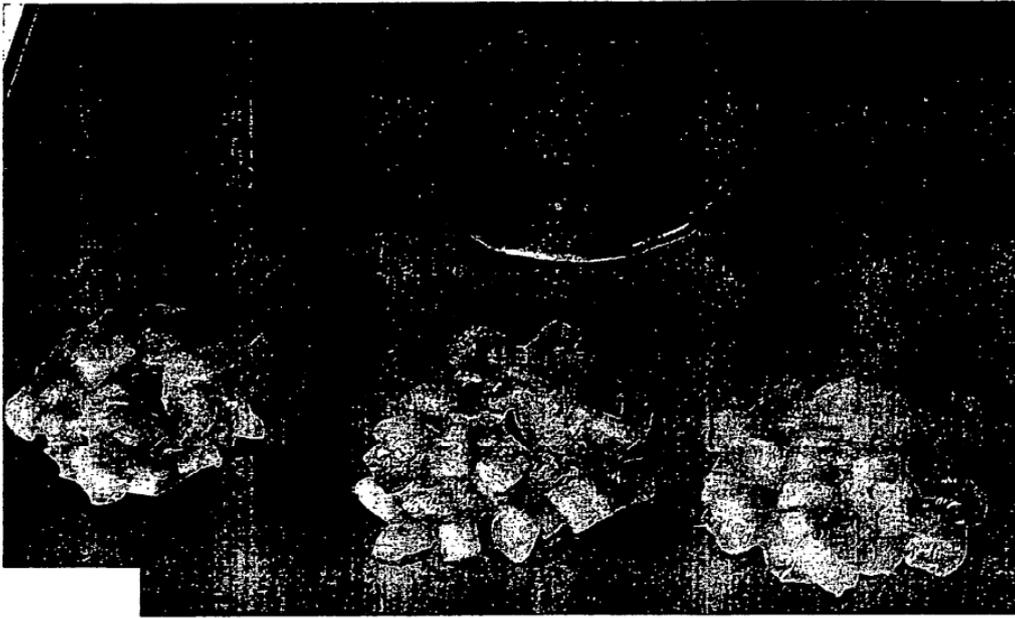


Fig. 1

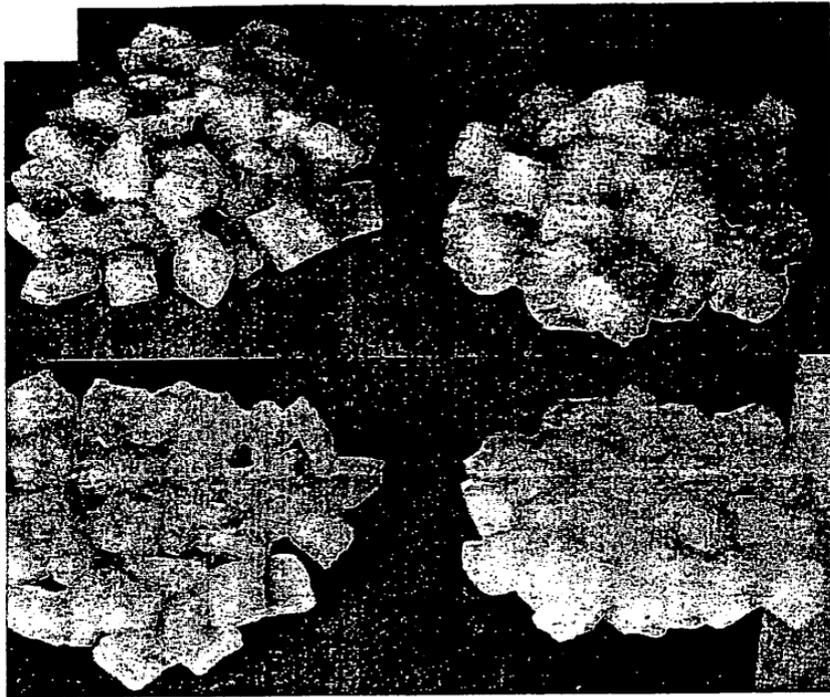


Fig. 2



Fig. 3

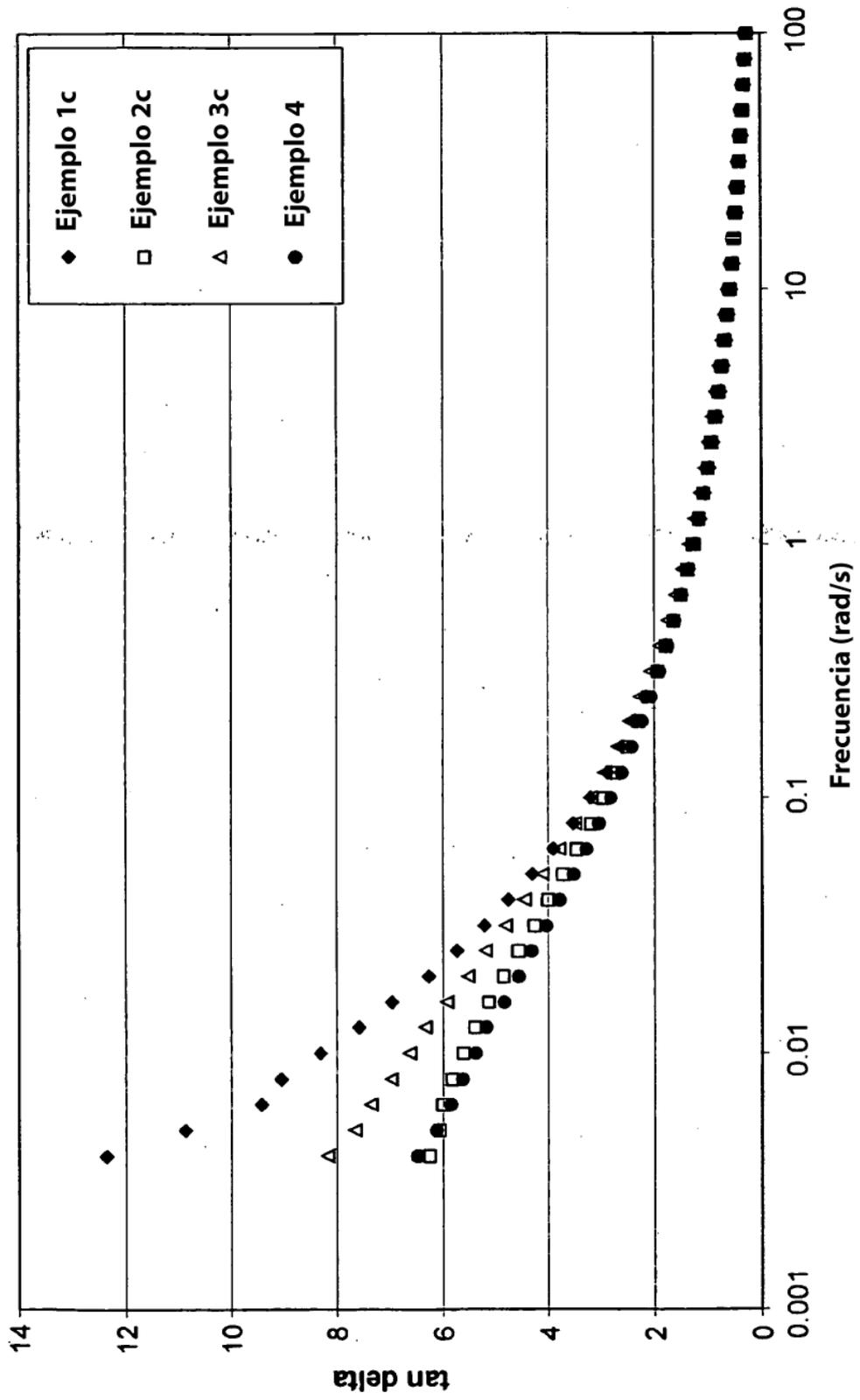


Fig. 4

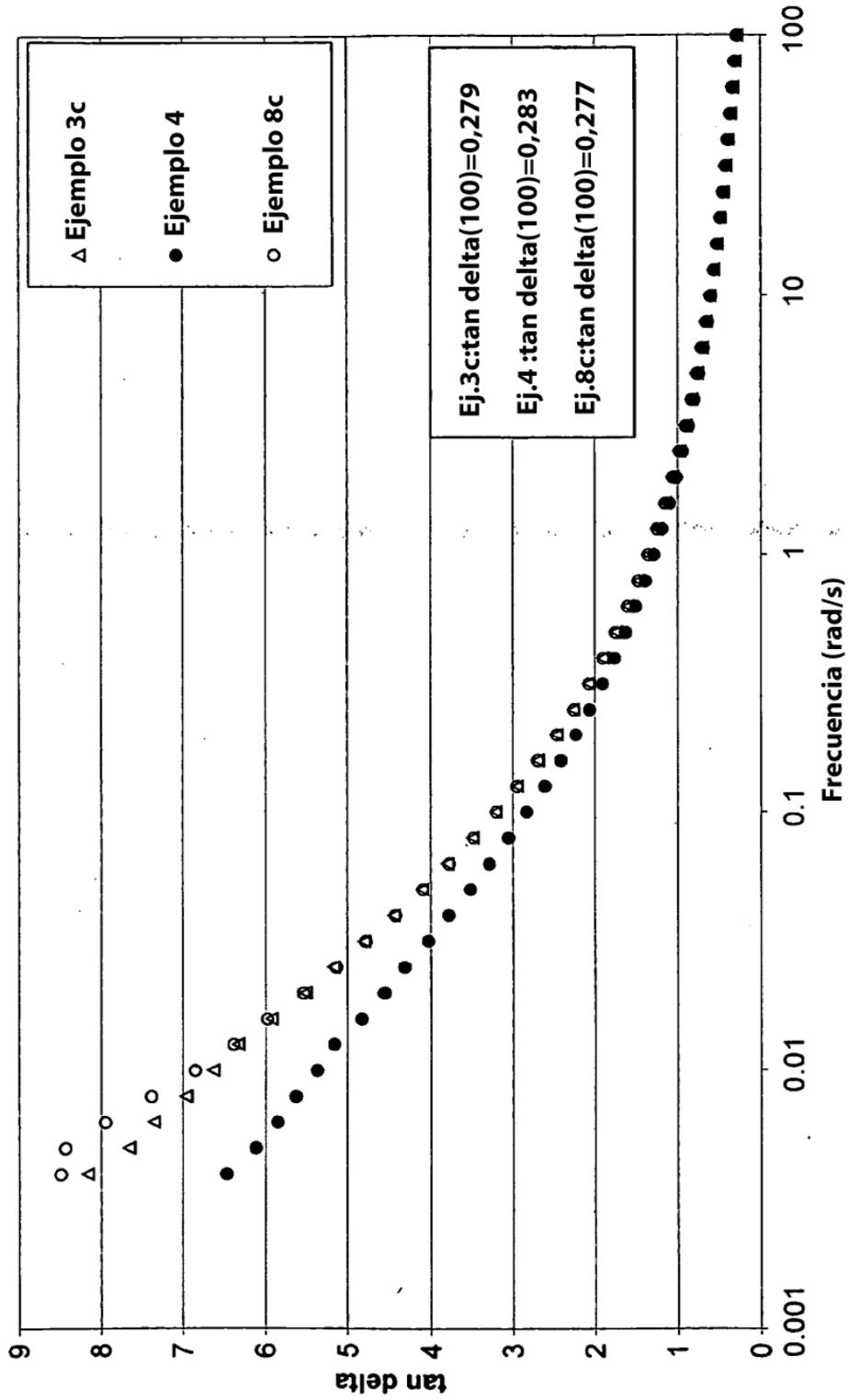


Fig. 5



Fig. 6