



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0710303-4 A2**

(22) Data de Depósito: 13/02/2007
(43) Data da Publicação: 09/08/2011
(RPI 2118)



(51) Int.Cl.:
C10L 1/14 2006.01
C10L 1/18 2006.01
C10L 10/16 2006.01
C10L 10/14 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE MOTOR COMPREENDENDO MATÉRIAS PRIMAS**

(30) Prioridade Unionista: 06/04/2006 DE 10 2006 016 588.8

(73) Titular(es): Evonik Rohmax Additives GMBH

(72) Inventor(es): Dieter Janssen, Jürgen Schnabel, Michael Müller, Torsten Stöhr

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007051361 de 13/02/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/113035 de 11/10/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES DE COMBUSTÍVEL DE MOTOR COMPREENDENDO MATÉRIAS PRIMAS. A presente invenção refere-se a composições de combustível de motor compreendendo pelo menos um combustível a diesel de origem mineral e pelo menos um combustível biodiesel, caracterizado pelo fato de que a composição contém pelo menos 20% em peso de combustível a diesel de origem mineral e 0,05% a 5% em peso de pelo menos um polímero que compreende grupos de éster e contém unidades de repetição que são derivadas de monômeros de éster tendo 7 a 15 átomos de carbono no radical de álcool. A presente invenção ainda descreve o uso de polímeros compreendendo grupos de éster como intensificadores de fluxo, e também um processo para operar um motor ardiesel.



PI0710303-4

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÕES DE COMBUSTÍVEL DE MOTOR COMPREENDENDO MATÉRIAS PRIMAS**".

A presente invenção refere-se às composições de combustível
5 que compreendem matérias primas renováveis, para o uso de polímeros compreendendo éster em composições de combustível, e aos processos para operar máquinas com composições de combustível da presente invenção.

Hoje em dia, os combustíveis são geralmente obtidos de fontes
10 fósseis. Entretanto, esses recursos são limitados, de modo que substituições estão sendo procuradas. Dessa maneira, está surgindo o interesse por matérias primas renováveis que podem ser usadas para produzir combustíveis. Uma substituição muito interessante é em particular combustíveis de biodiesel.

O termo biodiesel é em muitos casos compreendido como significando uma mistura de ésteres de ácido graxo, usualmente metil ésteres de ácido graxo (FAMES), com comprimentos de cadeia da fração de ácido graxo de 14 a 24 átomos de carbono com 0 a 3 ligações duplas. Quanto mais alto o número de carbonos e quanto menos ligações duplas estão presentes,
20 mais alto é o ponto de fusão do FAME. Matérias primas típicas são óleos vegetais (isto é, glicerídeos) tais como óleos de semente de colza, óleos de girassol, óleos de soja, óleos de palma, óleos de coco e, em casos isolados, até óleos vegetais usados. Esses são convertidos nos FAMES correspondentes através de transesterificação, usualmente com metanol sob catálise
25 básica.

Ao contrário do metil éster de óleo de semente de colza (RME), que é freqüentemente usado na Europa e tipicamente contém aproximadamente 5% de C16:0+C18:0-FAME, o metil éster de óleo de palma (PME) contém aproximadamente 50% de C16:0+C18:0-FAME. Um conteúdo similar
30 alto de C16:0+C18:0 de FAME é também possuído pelos derivados análogos de sebo de animais, por exemplo sebo de carne. Tal conteúdo de cera alto mal pode ser influenciado pelos apérfeiçoadores de fluxo polimérico, que

são tipicamente adicionados com uma taxa de adição de até 2%. Em comparação como óleo de semente de colza, o óleo de palma pode ser obtido com mais de três vezes a altura de um rendimento de cultura por hectare. Isso dá origem a vantagens econômicas imensas. Entretanto, uma desvantagem é o ponto de derrama elevado de PME, que é cerca de +12°C.

O uso de biodiesel puro é um objetivo importante de um ponto de vista ecológico. Entretanto, esses óleos combustíveis diferem do combustível de diesel convencional em propriedades importantes. Por exemplo, descobriu-se que muitos materiais de vedação são atacados pelo biodiesel. A falha dos materiais de vedação leva inevitavelmente ao dano da máquina. Além disso, no caso de motores a diesel de injeção direta, o combustível pode penetrar no óleo do motor, que, devido a baixa estabilidade química de ésteres de óleo vegetal, pode criar depósitos no motor. Além disso, combustíveis de biodiesel exibem combustão diferente devido às diferenças de viscosidade em comparação aos combustíveis de diesel mineral, que criam comportamento de atomização diferente. No caso de motores a diesel modernos, cujos motores eletrônicos são ajustados especificamente para combustível de diesel fóssil, podem portanto ocorrer problemas como resultado de características de combustão alteradas. Em particular, o desenvolvimento de motores a diesel de alto desempenho e econômicos, que são otimizados para o uso de combustíveis fósseis tem dessa maneira até agora sido um obstáculo para o uso de combustível de biodiesel puro.

Adicionalmente à utilização de 100% de biodiesel (usualmente RME) na Europa, misturas de diesel fóssil, isto é, o destilado médio da destilação de óleo bruto, e biodiesel são portanto também de interesse devido às propriedades de temperatura baixa melhoradas e melhores propriedades de combustão. Ainda como uma blenda, as vantagens de impostos para a matéria prima renovável pode ser passada para o usuário final. Em adição a essas vantagens econômicas, o equilíbrio ecológico vantajoso para o biodiesel de matéria prima renovável deverá naturalmente ser também mencionado. Por exemplo, 5% de blendas de biodiesel (usualmente RME) com diesel de fóssil estão sendo discutidos na Europa e na Ásia (Coreia do Sul, Índia,

Indonésia, Malásia, Tailândia, Filipinas) e Austrália até 20% ou blendas mais altas (usualmente PME). No caso dos 20% de blenda PME, além do mais, significativamente mais cadeias do tipo cera estão presentes com aproximadamente 10% de C16:0+C18:0-FAME na mistura de combustível do que no RME (aproximadamente 5%). Existe também uma ampla revisão sobre esse assunto em *H. Vogel, A. Bertola: Palmölmethylester - eine neue vorteilhafte Biokomponente für Dieselkraftstoffe* [Palm Oil Methyl Ester - A New Advantageous Biological Component for Diesel Fuels] *Mineralöltechnik 50 (2005), 1*.

Os (met)acrilatos de polialquila PA(M)As como aperfeiçoadores do ponto de escoamento para óleos minerais, sem M(M)A (por exemplo US 3 869 396 para Shell Oil Company) e com M(M)A (por exemplo US 5 312 884 para Rohm & Haas Company), ou mais como aperfeiçoadores de ponto de escoamento para óleos vegetais (US 5 696 066 para Rohm & Haas Company), foram estabelecidos e descritos por algum tempo. O uso desses polímeros em composições de combustível que compreendem pelo menos um combustível de diesel de origem mineral e pelo menos um combustível de biodiesel, entretanto, não está descrito.

Além do mais, a publicação WO 01/40334 (RohMax Additives GmbH) descreve (met)acrilatos de polialquila que podem ser usados em combustíveis de biodiesel. Esta publicação refere-se à preparação em particular que confere propriedades excepcionais desses polímeros. Entretanto, existe uma falta de exemplos aqui a seguir que se refiram aos combustíveis de biodiesel. Em adição, a vantagem dos polímeros que têm um alto conteúdo de certas unidades de repetição compreendendo éster não está detalhada. Além disso, as propriedades de baixa temperatura alcançadas no óleo lubrificante através da adição de aditivos, não são necessariamente aplicáveis aos combustíveis de diesel mineral, uma vez que seu comportamento de ebulição, sua viscosidade e conseqüentemente sua composição de hidrocarbonetos é diferente. Misturas que compreendem combustível de diesel mineral e biodiesel não são descritas em WO 01/40334. Ademais, PAMAs hidroxifuncionais são conhecidos como aperfeiçoadores de fluxo para biodiesel na literatura (EP 1 032 620 para RohMax Additives GmbH). Na parte

geral da publicação EP 1 032 620, misturas de combustíveis fósseis com combustíveis de biodiesel são descritos, porém nenhum exemplo que use tal mistura é citado. Neste contexto, pode-se concluir a partir do documento que um combustível de biodiesel, especialmente baseado em RME, que tem particularmente boas propriedades de baixa temperatura deverá ser fornecido. No caso de uso de misturas com um conteúdo alto de combustível de diesel de origem mineral, descobriu-se que a eficácia dos polímeros, detalhada em termos gerais em EP 1 032 620, pode ser melhorada.

Intensificadores de fluxo à base de polímeros solúveis em óleo para misturas de diesel e biodiesel fóssil são também conhecidos (WO 94/10267, Exxon Chemical Patents Inc.). No entanto, nos exemplos apenas copolímeros de etileno-acetato de vinila (EVA) e copolímeros, que contêm unidades de fumarato de C₁₂/C₁₄-alquila e acetato de vinila, são descritos. Não há nenhuma descrição completa e não duvidosa de polímeros particulares compreendendo éster em WO 94/10267.

Além disso, uma série de copolímeros de EVA para misturas de diesel-biodiesel tem se tornado conhecida (EP 1 541 662 a 664). Por exemplo, EP 1 541 663 detalha as misturas compreendendo 75% em volume de combustível de diesel de origem mineral e 25% em volume de biodiesel, as quais compreendem 150 ppm de poli(metacrilato de dodecila) e a partir de 100 a 200 ppm de copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA). No entanto, o uso de EVA é descrito aqui a seguir como obrigatório. EVA é, no entanto, um aditivo um tanto caro. Conseqüentemente, alternativas com as quais o uso de EVA pode ser dispensado são desejáveis. Não há nenhuma indicação em EP 1 541 663 em relação às vantagens dos polímeros compreendendo éster particulares.

Tendo em vista a técnica anterior, é assim um objetivo da presente invenção fornecer composições combustíveis as quais, com um perfil de propriedade que corresponde essencialmente àquele do combustível de diesel mineral, compreendam uma proporção máxima de matérias primas renováveis. Ao mesmo tempo, o combustível deve ter em particular propriedades de baixa temperatura muito baixas. Além disso, o comportamento da

combustão, especialmente o comportamento do combustível em relação às características de controle do motor, deve na medida do possível corresponder ao comportamento do combustível de diesel mineral. Além disso, era um objetivo da presente invenção fornecer um combustível que tenha uma alta estabilidade com respeito à oxidação. Além disso, o combustível deve ter um número de cetano máximo. Ao mesmo tempo, os combustíveis novos devem ser simples e baratos de produzir. Além disso, era um objetivo da presente invenção fornecer os processos para a operação de motores a diesel que tenham alta compatibilidade ambiental.

10 Este objetivo e outros objetivos que não são determinados explicitamente, mas são imediatamente deriváveis ou discerníveis a partir das conexões discutidas aqui a seguir por meio de introdução, são alcançáveis por uma composição combustível que tem todas as características de reivindicação 1. Modificações apropriadas da composição combustível da invenção são protegidas em sub-reivindicações. Com relação ao processo para a operação de um motor a diesel e ao uso de polímeros compreendendo éster como Intensificadores de fluxo, as reivindicações 24 e 25 constituem uma solução para o problema.

20 Em virtude de uma composição combustível contendo 20% em peso do combustível de diesel de origem mineral e a partir de 0,05 a 5% em peso de pelo menos um polímero compreendendo éster que compreende unidades de repetição que são derivadas a partir de monômeros de éster que têm de 16 a 40 átomos de carbono no radical álcool, e unidades de repetição que são derivadas a partir de monômeros de éster que têm de 7 a 15 átomos de carbono no radical álcool, é surpreendentemente possível fornecer uma composição combustível que compreenda pelo menos um combustível de diesel de origem mineral e pelo menos um combustível de biodiesel, o qual, com um perfil de propriedade que é muito similar àquele do combustível de diesel mineral, compreende uma proporção muito alta de matérias-primas renováveis.

30 Ao mesmo tempo, as composições combustíveis da invenção podem alcançar uma série de vantagens adicionais. Estas incluem:

As composições combustíveis da invenção podem ser usadas em motores a diesel convencionais sem os materiais de vedação usados freqüentemente serem atacados.

Além disso, motores a diesel modernos podem ser operados com o combustível da presente invenção sem o controle do motor ter que ser alterado.

As composições combustíveis preferidas da presente invenção têm um número de cetano particularmente alto o qual pode ser melhorado em particular pelo uso de combustíveis a biodiesel tendo uma alta proporção de ácidos graxos saturados de cadeia longa.

Além disso, a presente invenção é direcionada ao uso de combustíveis de biodiesel muito estáveis por oxidação. Isto permite a redução da formação de depósitos no motor, o que pode levar a um desempenho geral baixo do motor.

Além disso, frações muito altas de ésteres de alquila de óleo de palma podem ser usadas nos combustíveis. Por razões ecológicas e econômicas, o óleo de palma é preferido em relação ao óleo de colza usado comumente. Por exemplo, o rendimento da colheita na produção do óleo de palma é significativamente maior do que aquele do óleo de colza. Além disso, para obter a colza, quantidades muito grandes de produtos químicos ecologicamente polêmicos, especialmente fertilizantes e composições para proteção da colheita, são usados. Ao mesmo tempo, a colza não é auto-compatível na produção e tem de ser cultivada em um sistema de colheita por rotação, em cujo caso o cultivo da colza no mesmo campo é possível apenas a cada 3 a 5 anos. Por esta razão, um aumento adicional na produção de colza é difícil.

No entanto, os ésteres de alquila de óleo de palma têm um ponto de turbidez significativamente maior (aprox. +13°C no caso do éster de metila) em comparação aos ésteres de alquila de óleo de colza; o ponto de turbidez do éster de alquila de óleo de colza é significativamente menor (aprox. -7°C no caso do éster de metila). Em um aspecto particular, a presente invenção, assim, permite o uso de proporções particularmente altas de éste-

res de alquila de óleo de palma para a produção de composições combustíveis sem as propriedades de baixa temperatura assumirem valores não permissíveis.

A composição combustível da presente invenção compreende o
5 combustível de diesel de origem mineral, isto é diesel, gasolina ou óleo diesel. O combustível a diesel é amplamente conhecido *per se* e está comercialmente disponível. Isto quer dizer uma mistura de diferentes hidrocarbonetos que é adequada como um combustível para um motor a diesel. Diesel
10 pode ser obtido como um destilado médio, em particular por destilação de um óleo bruto. Os constituintes principais do combustível de diesel preferivelmente incluem alcanos, cicloalcanos e hidrocarbonetos aromáticos tendo cerca de 10 a 22 átomos de carbono por molécula.

Os combustíveis de diesel preferidos de origem mineral fervem na faixa de 120 a 450°C, mais preferivelmente 170 e 390°C. Preferência é
15 dada ao uso daqueles destilados médios que contêm 0,05% em peso de enxofre e menos, mais preferivelmente menos do que 350 ppm de enxofre, em particular menos do que 200 ppm de enxofre e em casos especiais menos do que 50 ppm de enxofre, por exemplo menos do que 10 ppm de enxofre. Eles são preferivelmente aqueles destilados médios que têm sido sub-
20 metidos ao refinamento sob condições de hidrogenização, e os quais, portanto, contêm apenas pequenas proporções de compostos poliaromáticos polares. Eles são preferivelmente aqueles destilados médios que têm pontos de destilação de 95% abaixo de 370°C, em particular abaixo de 350°C e em casos especiais abaixo de 330°C. Combustíveis sintéticos, quando obteni-
25 veis, por exemplo, pelo processo Fischer-Tropsch, são também adequados como combustíveis de diesel de origem mineral.

A viscosidade cinemática dos combustíveis de diesel de origem mineral a serem usados com preferência está na faixa de 0,5 a 8 mm²/s, mais preferivelmente 1 a 5 mm²/s e especial e preferivelmente 1,5 a 3
30 mm²/s, medidos a 40°C quanto a ASTM D 445.

As composições combustíveis da presente invenção compreendem pelo menos 20% em peso, em particular pelo menos 30% em peso,

preferivelmente pelo menos 50% em peso, mais preferivelmente pelo menos 70% em peso e mais preferivelmente pelo menos 80% em peso de combustíveis de diesel de origem mineral.

Além disso, a presente composição combustível compreende pelo menos um componente combustível de biodiesel. O combustível de biodiesel é uma substância, especialmente um óleo, que é obtido a partir de material vegetal ou animal ou ambos, ou um derivado dos mesmos o qual pode ser usado em princípio como uma substituição para o combustível de diesel mineral.

Em uma modalidade preferida, o combustível de biodiesel, o qual é freqüentemente também referido como "biodiesel" ou "biocombustível" compreende ésteres de alquila de ácido graxo formados a partir de ácidos graxos que têm preferivelmente 6 a 30, mais preferivelmente 12 a 24 átomos de carbono, e alcoóis monohídricos que têm de 1 a 4 átomos de carbono. Em muitos casos, alguns dos ácidos graxos podem conter uma, duas ou três ligações duplas. Os alcoóis monohídricos incluem em particular metanol, etanol, propanol e butanol, metanol sendo o preferido.

Exemplos de óleos que derivam de material vegetal ou animal e que podem ser usados, de acordo com a invenção, são óleo de palma, óleo de colza, óleo de coentro, óleo de soja, óleo de algodão, óleo de girassol, óleo de rícino, óleo de oliva, óleo de amêndoa moída, óleo de milho, óleo de amêndoa, óleo de núcleo de palma, óleo de coco, óleo de semente de mostarda, óleos que são derivados sebo animal, especialmente sebo de boi, óleo de osso, óleos de peixe e óleos de cozinha usados. Adicionalmente, exemplos incluem óleos que derivam a partir de cereal, trigo, juta, gergelim, cascas secas de arroz, pinhão ("jatropha"), óleo de amendoim ("arachis oil") e óleo de linhaça. Os ésteres de alquila de ácido graxo a serem usados com preferência podem ser obtidos a partir destes óleos pelos processos conhecidos na técnica anterior.

Preferência é dada de acordo com a invenção aos óleos contendo alto teor de C16:0/C18:0-glicerídeo, tais como óleos de palma e óleos que são derivados de sebo animal, e também derivativos dos mesmos, es-

pecialmente os ésteres de alquila de óleo de palma que são derivados de alcoóis monohídricos. O óleo de palma (também: gordura de palma) é obtido da polpa de fruta das frutas de palma. As frutas são esterilizadas e prensadas. Devido ao seu alto teor de caroteno, as frutas e os óleos têm uma cor vermelho-alaranjada que é removida no refinamento. O óleo pode conter até 80% de C18:0-glicerídeo.

Particularmente adequados são ésteres de alquila inferior de ácidos graxos. Exemplos úteis aqui são as misturas comerciais dos ésteres de etila, propila, butila e especialmente metila de ácidos graxos que têm de 6 a 30, preferivelmente 12 a 24, mais preferivelmente 14 a 22 átomos de carbono, por exemplo, de ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido aráquico, ácido behênico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido palmitoléico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido eláidico, ácido petrosélico, ácido ricinoléico, ácido elaesteárico, ácido linoléico, ácido linolênico, ácido eicosanóico, ácido gadoléico, ácido docosanóico ou erúrico.

Em um aspecto particular da presente invenção, um combustível de biodiesel é usado o qual compreende preferivelmente pelo menos 30% em peso, mais preferivelmente pelo menos 35% em peso e mais preferivelmente pelo menos 40% em peso de ésteres de ácido graxo saturado os quais têm pelo menos 16 átomos de carbono no radical de ácido graxo. Estes incluem em particular os ésteres de ácido palmítico e ácido esteárico.

Por razões de custo, estes ésteres de ácido graxo são geralmente usados com uma mistura. Combustíveis de biodiesel usáveis de acordo com a invenção preferivelmente têm um número de iodo de no máximo 150, em particular de no máximo 125, mais preferivelmente no máximo de 70 e mais preferivelmente de no máximo 60. O número de iodo é uma medida conhecida *per se* para o teor uma gordura ou óleo de compostos insaturados, os quais podem ser determinados quanto a DIN 53241-1. Como um resultado disto, as composições combustíveis da presente invenção formam um nível particularmente baixo de depósitos nos motores a diesel. Além disso, estas composições combustíveis têm números de cetano particularmente

altos.

Em geral, as composições combustíveis da presente invenção podem compreender pelo menos 0.5% em peso, em particular pelo menos 3% em peso, preferivelmente pelo menos 5% em peso e mais preferivelmente pelo menos 15% em peso de combustível de biodiesel.

Além disso, a composição combustível da presente invenção compreende 0.05 a 5% em peso, preferivelmente 0.08 a 3% em peso e mais preferivelmente 0.1 a 1.0% em peso de pelo menos um polímero compreendendo éster.

No presente contexto, os polímeros compreendendo éster são entendidos significar polímeros que são obteníveis por polimerização das composições de monômero as quais compreendem os compostos etilenicamente insaturados que têm pelo menos um grupo éster, o qual é referido aqui a seguir como monômeros de éster. Conseqüentemente, estes polímeros contêm grupos éster como parte da cadeia lateral. Estes polímeros incluem em particular poli (met)acrilatos de alquila (PAMAs), polifumaratos de alquila e/ou polimaleatos de alquila.

Monômeros de éster são conhecidos *per se*. Estes incluem em particular (met) acrilatos, maleatos e fumaratos os quais podem ter diferentes radicais álcool. O termo (met) acrilatos abrange metacrilatos e acrilatos, e também as misturas dos dois. Estes monômeros são amplamente conhecidos. Neste contexto, o radical alquila pode ser linear, cíclico ou ramificado. Além disso, o radical alquila pode ter substituintes conhecidos.

Os polímeros compreendendo éster contêm unidades de repetição as quais são derivadas de monômeros de éster que têm 16 a 40 átomos de carbono no radical álcool, e unidades de repetição as quais são derivadas de monômeros de éster que têm 7 a 15 átomos de carbono no radical álcool.

O termo "unidade de repetição" é amplamente conhecido no campo técnico. Os presentes polímeros compreendendo éster podem preferivelmente ser obtidos por meio de polimerização de radical livre de monômeros, os processos ATRP, RAFT e NMP, os quais serão detalhados depois, sendo incluídos nos processos de radical livre no contexto da invenção,

sem qualquer intenção de que seja imposta uma restrição. Na polimerização, as ligações duplas são abertas para formar ligações covalentes. Conseqüentemente, a unidade de repetição é formada a partir dos monômeros usados.

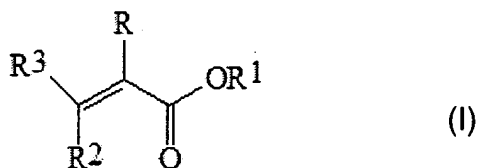
O polímero compreendendo éster pode conter 5 a 99.9% em peso, em particular 20 a 98% em peso, preferivelmente 30 a 95% em peso e mais preferivelmente 70 a 92% em peso de unidades de repetição as quais são derivadas de monômeros de éster que têm de 7 a 15 átomos de carbono no radical álcool.

Em um aspecto particular, o polímero compreendendo éster pode conter 0.1 a 80% em peso, preferivelmente 0.5 a 60% em peso, mais preferivelmente 2 a 50% em peso e mais preferivelmente 5 a 20% em peso de unidades de repetição as quais são derivadas de monômeros de éster que têm de 16 a 40 átomos de carbono no radical álcool.

Além disso, o polímero compreendendo éster pode conter de 0.1 a 30% em peso, preferivelmente 0.5 a 20% em peso, de unidades de repetição as quais são derivadas de monômeros de éster que têm de 1 a 6 átomos de carbono no radical álcool.

O polímero compreendendo éster compreende preferivelmente pelo menos 40% em peso, mais preferivelmente pelo menos 60% em peso, especial e preferivelmente pelo menos 80% em peso e mais preferivelmente pelo menos 95% em peso de unidades de repetição as quais são derivadas de monômeros de éster.

Misturas, a partir das quais os polímeros compreendendo éster da invenção são obteníveis, podem conter de 0 a 40% em peso, preferivelmente de 0.1 a 30% em peso, em particular de 0.5 a 20% em peso, de um ou mais compostos de éster etilicamente insaturados da fórmula (I)



na qual R é hidrogênio ou metila, R¹ é um radical alquila linear ou ramificado que tem de 1 a 6 átomos de carbono, R² e R³ são cada um independente-

mente hidrogênio ou um grupo da fórmula $-\text{COOR}'$ na qual R' é hidrogênio ou um grupo alquila que tem de 1 a 6 átomos de carbono.

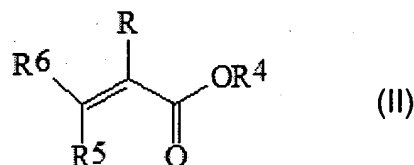
Exemplos de Componente (I) incluem:

(met) acrilatos, fumaratos e maleatos os quais derivam a partir de alcoóis saturados, tais como (met) acrilato de metila, (met) acrilato de etila, (met) acrilato de n-propila, (met) acrilato de isopropila, (met) acrilato de n-butila, (met) acrilato de terc-butila e (met) acrilato de pentila, (met) acrilato de hexila;

(met) acrilatos de cicloalquila tais como (met) acrilato de ciclo-pentila, (met) acrilato de ciclohexila;

(met)acrilatos os quais derivam a partir de alcoóis insaturados, tais como (met) acrilato de 2-propinila, (met) acrilato de alila e (met) acrilato de vinila.

As composições a serem polimerizadas preferivelmente contêm de 10 a 98% em peso, em particular de 20 a 95% em peso, de um ou mais compostos de éster etilenicamente insaturados da fórmula (II)



na qual R é hidrogênio ou metila, R^4 é um radical alquila linear ou ramificado que tem de 7 a 15 átomos de carbono, R^5 e R^6 são cada um independentemente hidrogênio ou um grupo da fórmula $-\text{COOR}''$ na qual R'' é hidrogênio ou um grupo alquila que tem de 7 a 15 átomos de carbono.

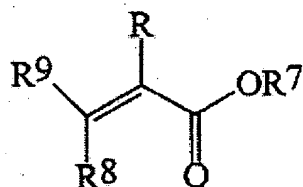
Exemplos de Componente (II) incluem:

(met) acrilatos, fumaratos e maleatos os quais derivam a partir de alcoóis saturados, tais como (met) acrilato de 2-etilhexila, (met) acrilato de heptila, (met) acrilato de 2-terc-butilheptila, (met) acrilato de octila, (met) acrilato de 3-isopropilheptila, (met) acrilato de nonila, (met) acrilato de decila, (met) acrilato de undecila, (met) acrilato de 5-metilundecila, (met) acrilato de dodecila, (met) acrilato de 2-metildodecila, (met) acrilato de tridecila, (met) acrilato de 5-metiltridecila, (met) acrilato de tetradecila, (met) acrilato de pentadecila;

(met) acrilatos os quais derivam a partir de alcoóis insaturados, por exemplo, (met)acrilato de oleíla;

(met)acrilatos de cicloalquila tais como (met)acrilato de 3-vinilciclohexila, (met)acrilato de bornila; e os fumaratos e maleatos correspondentes.

Além disso, as composições de monômero preferidas contêm de 0.1 a 80% em peso, preferivelmente de 0.5 a 60% em peso, mais preferivelmente de 2 a 50% em peso e mais preferivelmente de 5 a 20% em peso de um ou mais compostos de éster etilenicamente insaturados da fórmula (III)



(III),

na qual R é hidrogênio ou metila, R⁷ é um radical alquila linear ou ramificado que tem de 16 a 40, preferivelmente de 16 a 30, átomos de carbono, R⁸ e R⁹ são cada um independentemente hidrogênio ou um grupo da fórmula -COOR''' na qual R''' é hidrogênio ou um grupo alquila que tem de 16 a 40, preferivelmente de 16 a 30, átomos de carbono.

Exemplos do Componente (III) incluem (met) acrilatos os quais derivam a partir de alcoóis saturados, tais como (met) acrilato de hexadecila, (met) acrilato de 2-metilhexadecila, (met) acrilato de heptadecila, (met) acrilato de 5-isopropilheptadecila, (met) acrilato de 4-terc-butiloctadecila, (met) acrilato de 5-etiloctadecila, (met) acrilato de 3-isopropiloctadecila, (met) acrilato de octadecila, (met) acrilato de nonadecila, (met) acrilato de eicosila, (met) acrilato de cetileicosila, (met) acrilato de estearileicosila, (met) acrilato de docosila e/ou (met) acrilato de eicosiltetracontila;

(met) acrilatos de cicloalquila tais como (met) acrilato de 2,4,5-tri-t-butil-3-vinilciclohexila, (met) acrilato de 2,3,4,5-tetra-t-butilciclohexila; e os fumaratos e maleatos correspondentes.

Os compostos de éster que têm um radical álcool de cadeia longa, especialmente os componentes (II) e (III), podem ser obtidos, por exem-

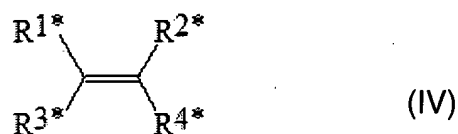
plo, pela reação dos (met) acrilatos, fumaratos, maleatos e/ou dos ácidos correspondentes com alcoóis graxos de cadeia longa, o que geralmente dá uma mistura de ésteres, por exemplo, (met) acrilatos com vários radicais alcoóis de cadeia longa. Estes alcoóis graxos incluem tipos Oxo Alcohol® 7911 e Oxo Alcohol® 7900, Oxo Alcohol® 1100; Alfol® 610, Alfol® 810, Lial® 125 e Nafol® (Sasol); Alphanol® 79 (ICI); Epal® 610 e Epal® 810 (Afton); Linevol® 79, Linevol® 911 e Neodol® 25E (Shell AG); tipos Dehidat®, Hidrenol® e Lorol® (Cognis); Acropol® 35 e Exxal® 10 (Exxon Chemicals); Kalcol 2465 (Kao Chemicals).

10 Dentre os compostos de éster etilicamente insaturados, particular preferência é dada aos (met) acrilatos sobre os maleatos e fumaratos, isto é, R2, R3, R5, R6, R8 e R9 das fórmulas (I), (II) e (III) são, cada um, hidrogênio em modalidades particularmente preferidas.

15 A razão do peso de monômeros de éster da fórmula (II) em relação aos monômeros de éster da fórmula (III) pode estar dentro de uma ampla faixa. A razão dos compostos de éster da fórmula (II) os quais contêm de 7 a 15 átomos de carbono no radical álcool em relação aos compostos de éster da fórmula (III) os quais contêm de 16 a 40 átomos de carbono no radical álcool está preferivelmente na faixa de 50:1 a 1:30, mais preferivelmente na faixa de 10:1 a 1:3, especial e preferivelmente 5:1 a 1:1.

20 O componente (IV) compreende em particular monômeros etilicamente insaturados os quais podem ser copolimerizados com os compostos de éster etilicamente insaturados das fórmulas (I), (II) e/ou (III).

25 No entanto, comonômeros particularmente adequados para a polimerização de acordo com a presente invenção são aqueles que correspondem à fórmula:



na qual R^{1*} e R^{2*} são cada um independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em hidrogênio, halogênios, CN, grupos alquila lineares ou ramificados que têm de 1 a 20, preferivelmente de 1 a 6 e mais preferi-

velmente de 1 a 4, átomos de carbono os quais podem ser substituídos por 1 a $(2n+1)$ átomos de halogênio, onde n é o número de átomos de carbono do grupo alquila (por exemplo, CF_3), grupos alquenila ou alquinila lineares ou ramificados α,β -insaturados que têm de 2 a 10, preferivelmente 2 a 6 e mais

5 preferivelmente de 2 a 4, átomos de carbono os quais podem ser substituídos por 1 a $(2n-1)$ átomos de halogênio, preferivelmente cloro, onde n é o número de átomos de carbono do grupo alquila, por exemplo, $CH_2=CCl-$, grupos cicloalquila que têm de 3 a 8 átomos de carbono os quais podem ser substituídos por 1 a $(2n-1)$ átomos de halogênio, preferivelmente cloro, onde

10 n é o número de átomos de carbono do grupo cicloalquila; $C(=I^*)R^{5*}$, $C(=I^*)NR^{6*}R^{7*}$, $I^*C(=I^*)R^{5*}$, SOR^{5*} , SO_2R^{5*} , OSO_2R^{5*} , $NR^{8*}SO_2R^{5*}$, PR^{5*}_2 , $P(=I^*)R^{5*}_2$, $I^*PR^{5*}_2$, $I^*P(=I^*)R^{5*}_2$, NR^{8*}_2 os quais podem ser quaternizados com um grupo R^{8*} , arila ou heterociclila adicional, onde I^* pode ser NR^{8*} , S ou O, preferivelmente O; R^{5*} é um grupo alquila que tem a partir de 1 a 20 átomos

15 de carbono, um alquiltio que tem de 1 a 20 átomos de carbono, OR^{15} (R^{15} é hidrogênio ou um metal alcalino), alquilóxi de 1 a 20 átomos de carbono, ari-lóxi ou heterocicli-lóxi; R^{6*} e R^{7*} são cada um independentemente hidrogênio ou um grupo alquila que tem de 1 a 20 átomos de carbono, ou R^{6*} e R^{7*} juntos podem formar um grupo alquilenos que tem de 2 a 7, preferivelmente de 2

20 a 5 átomos de carbono, em cujo caso eles formam um anel de 3- a 8-membros, preferivelmente 3- a 6-membros, e R^{8*} é hidrogênio, grupos alquila ou arila lineares ou ramificados que têm de 1 a 20 átomos de carbono; R^{3*} e R^{4*} são independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em hidrogênio, halogênio (preferivelmente flúor ou cloro), grupos alquila que

25 têm de 1 a 6 átomos de carbono e $COOR^{9*}$ no qual R^{9*} é hidrogênio, um metal alcalino ou um grupo alquila que tem de 1 a 40 átomos de carbono, ou R^{3*} e R^{4*} juntos podem formar um grupo da fórmula $(CH_2)_n$ o qual pode ser substituído por 1 a $2n'$ átomos de halogênio ou C_1 a C_4 grupos alquila, ou formam a fórmula $C(=O)-I^*-C(=O)$ onde n' é 2 a 6, preferivelmente 3 ou 4, e I^*

30 é como definido acima; e onde pelo menos 2 dentre os radicais R^{1*} , R^{2*} , R^{3*} e R^{4*} são hidrogênio ou halogênio.

Os comonômeros preferidos (IV) incluem (met) acrilatos de hi-

droxialquila tais como metacrilato de 3-hidroxiopropila, metacrilato de 3,4-dihidroxi-butila, metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxiopropila, (met) acrilato de 2,5-dimetil-1,6-hexanodiol, (met) acrilato de 1,10-decanodiol; (met) acrilatos de aminoalquila tais como N-(3-dimetilaminopropil) metacrilamida, metacrilato de 3-dietilaminopentila, (met) acrilato de 3-dibutilaminohexadecila; nitrilas de ácido (met) acrílico e outros metacrilatos contendo nitrogênio, tais como N-(metacrilóiloxietil) diisobutil cetimina, N-(metacrilóiloxietil) dihexadecil cetimina, metacrilóilamidoacetoneitrila, 2-metacrilóiloxietilmetilcianamida, metacrilato de cianometila; (met) acrilatos de arila tais como metacrilato de benzila ou metacrilato de fenila em que os radicais arila podem cada um ser não substituídos ou até tetrassubstituídos; metacrilatos contendo carbonila tais como metacrilato de 2-carboxietila, metacrilato de carboximetila, metacrilato de oxazolidinietila, N-(metacrilóiloxi)formamida, metacrilato de acetona, N-metacrilóilmorfolina, N-metacrilóil-2-pirrolidinona, N-(2-metacrilóiloxietil)-2-pirrolidinona, N-(3-metacrilóiloxipropil)-2-pirrolidinona, N-(2-metacrilóiloxipentadecil)-2-pirrolidinona, N-(3-metacrilóiloxiheptadecil)-2-pirrolidinona; dimetacrilatos de glicol tais como metacrilato de 1,4-butanodiol, metacrilato de 2-butoxietila, metacrilato de 2-etoxietoximetila, metacrilato de 2-etoxietila; metacrilatos de alcoóis de éter, tais como metacrilato de tetrahidrofurfurila, metacrilato de viniloxietoxietila, metacrilato de metoxietoxietila, metacrilato de 1-butoxiopropila, metacrilato de 1-metil-(2-viniloxi)etila, metacrilato de ciclohexiloximetila, metacrilato de metoximetoxietila, metacrilato de benziloximetila, metacrilato de furfurila, metacrilato de 2-butoxietila, metacrilato de 2-etoxietoximetila, metacrilato de 2-etoxietila, metacrilato de aliloximetila, metacrilato de 1-etoxibutila, metacrilato de metoximetila, metacrilato de 1-etoxietila, metacrilato de etoximetila; metacrilatos de alcoóis halogenados, tais como 2,3-metacrilato de dibromopropila, metacrilato de 4-bromofenila, metacrilato de 1,3-dicloro-2-propila, metacrilato de 2-bromoetila, metacrilato de 2-iodoetila, metacrilato de clorometila; metacrilatos de oxiranila tais como metacrilato de 2,3-epoxibutila, metacrilato de 3,4-epoxibutila, metacrilato de 10,11-epoxiundecila, metacrilato de 10,11-epoxihexadecila, metacrilato de 2,3-epoxiciclohexila; metacrilato de glicidila;

- metacrilatos contendo fósforo, boro e/ou silício tais como
- metacrilato de 2-(dimetilfosfato) propila,
 - metacrilato de 2-(etilenofosfito) propila,
 - metacrilato de dimetilfosfinometila,
 - 5 metacrilato de dimetilfosfonoetila,
 - metacrilato de dietilmetacrilatoíla,
 - fosfato de dipropilmetacrilatoíla, metacrilato de 2-(dibutilfosfono) -
 - etila,
 - borato de 2,3-butileno metacrilatoíla,
 - 10 metil dietoximetacrilatoíla,
 - metacrilato de dietilfosfatoetila;
 - haletos de vinila, por exemplo, cloreto de vinila, fluoreto de vinila,
 - cloreto de vinilideno e fluoreto de vinilideno;
 - (met) acrilatos heterocíclicos, tais como (met) acrilato de 2-(1-
 - 15 imidazolil) etila, (met) acrilato de 2-(4-morfolinil) etila e 1-(2-metacriloxietil) -
 - 2-pirrolidinona;
 - ésteres de vinila tais como acetato de vinila;
 - estireno, estirenos substituídos tendo um substituinte alquila na
 - cadeia lateral, por exemplo, α -metilestireno e α -etilestireno, estirenos substi-
 - 20 tuídos tendo um substituinte alquila no anela, tais como viniltolueno e
 - p-metilestireno, estirenos halogenados, por exemplo, monocloroestirenos,
 - dicloroestirenos, tribromoestirenos e tetrabromoestirenos;
 - compostos de vinila heterocíclicos tais como 2-vinilpiridina,
 - 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-
 - 25 5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol,
 - 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona,
 - 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama,
 - N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfuran, viniltiofeno, viniltiolano, vinil-
 - tiazóis e viniltiazóis hidrogenados, viniloxazóis e viniloxazóis hidrogenados;
 - 30 éteres de vinila e isoprenila;
 - ácido maléico e derivados de ácido maléico diferentes a partir
 - daqueles mencionados sob (I), (II) e (III), por exemplo, anidrido maléico, ani-

drido metilmaléico, maleimida, metilmaleimida;

ácido fumárico e derivados de ácido fumárico diferentes a partir daqueles mencionados sob (I), (II) e (III).

A proporção de comonômeros (IV) pode ser variada dependendo do uso e do perfil da propriedade do polímero. Em geral, esta proporção pode estar na faixa a partir de 0 a 60% em peso, preferivelmente a partir de 0.01 a 20% em peso e mais preferivelmente a partir de 0.1 a 10% em peso. Devido às propriedades de combustão e a razões ecológicas, a proporção de monômeros que compreendem grupos aromáticos, grupos heteroaromáticos, grupos contendo nitrogênio, grupos contendo fósforo e grupos contendo enxofre deve ser minimizada. A proporção dos monômeros pode, portanto, estar restrita a 1% em peso, em particular 0.5% em peso e preferivelmente 0.01% em peso.

Os comonômeros (IV) e os monômeros de éster das fórmulas (I), (II) e (III) podem cada um ser usados individualmente ou como misturas.

Surpreendentemente, polímeros compreendendo éster têm uma melhor atividade em misturas de combustível de diesel mineral e combustível de biodiesel que compreendem meramente uma pequena proporção, se alguma, de unidades que são derivadas a partir de monômeros contendo hidroxila. Isto é especialmente verdade a respeito de combustíveis de biodiesel os quais têm uma alta proporção de ácidos graxos saturados os quais têm pelo menos 16 átomos de carbono no radical ácido. Conseqüentemente, polímeros compreendendo éster a serem usados com preferência nas misturas de combustível da invenção preferivelmente contêm no máximo 5% em peso, preferivelmente no máximo 3% em peso, mais preferivelmente no máximo 1% em peso e mais preferivelmente no máximo 0.1% em peso de unidades as quais são derivadas a partir de monômeros contendo hidroxila. Estes incluem (met) acrilatos de hidroxialquila e alcoóis de vinila. Estes monômeros têm sido detalhados acima.

Similarmente, polímeros compreendendo éster têm uma atividade melhor em misturas de combustível de diesel mineral e combustível de biodiesel as quais compreendem apenas uma pequena proporção, se algu-

ma, de unidades de repetição as quais derivam a partir de monômeros tendo radicais de álcool contendo oxigênio da fórmula (IV')



onde

R é hidrogênio ou metila, R¹⁰ é um radical alquila que é substituído por um grupo OH e tem 2 a 20 átomos de carbono, ou um radical alcoxi-

5 lado da fórmula (V)



em que R¹³ e R¹⁴ são cada um independentemente hidrogênio ou metila, R¹⁵ é hidrogênio ou um radical alquila tendo 1 a 20 átomos de carbono, e n é um número inteiro de 1 a 30,

10 R¹¹ e R¹² são cada um independentemente hidrogênio ou um grupo da fórmula -COOR^{'''} em que R^{'''} é hidrogênio ou um radical alquila que é substituído por um grupo OH e tem 2 a 20 átomos de carbono, ou radical alcoxilado da fórmula (V)



em que R¹³ e R¹⁴ são cada um independentemente hidrogênio ou metila, R¹⁵ é hidrogênio ou um radical alquila tendo 1 a 20 átomos de carbono, e n é um número inteiro de 1 a 30.

15

Polímeros compreendendo éster a serem usados com preferência têm uma eficiência de espessamento TE100 na faixa de 4.0 a 50 mm²/s,

preferivelmente 7.5 a 29 mm²/s. A eficiência de espessamento (TE100) é determinada a 100°C em um óleo de referência a 150N (KV100 = 5.42 mm²/s, KV40 = 31.68 mm²/s e VI = 103), usando 5% em peso do polímero. As designações KV100 e KV40 descrevem a viscosidade cinemática do óleo a 100°C e 40°C respectivamente para ASTM D445, o índice de viscosidade da abreviação VI determinados para ASTM D 2270.

Os polímeros compreendendo éster a serem usados de acordo com a invenção podem geralmente ter um peso molecular na faixa de 1000 a 1 000 000 g/mol, preferivelmente na faixa de 25 000 a 700 000 g/mol e mais preferivelmente na faixa de 40 000 a 600 000 g/mol e mais preferivelmente na faixa de 60 000 a 300 000 g/mol, sem qualquer intenção de que esta imponha uma restrição. Estes valores são baseados no peso molecular médio ponderal M_w dos polímeros polidispersos na composição. Este parâmetro pode ser determinado por GPC.

Os copolímeros preferidos, que podem ser obtidos pela polimerização de compostos de éster insaturados, preferivelmente têm uma polidispersão M_w/M_n na faixa de 1 a 10, mais preferivelmente 1.05 a 6.0 e mais preferivelmente 1.2 a 5.0. Este parâmetro pode ser determinado por GPC.

A arquitetura dos polímeros compreendendo éster não é crítica para muitas aplicações e propriedades. Conseqüentemente, os polímeros compreendendo éster podem ser copolímeros aleatórios, copolímeros de gradiente, copolímeros em bloco ou copolímeros de enxerto.

Copolímeros em bloco e copolímeros de gradiente podem ser obtidos, por exemplo, pela alteração da composição de monômero descontinuamente durante o crescimento da cadeia. Os blocos derivados dos compostos de éster das fórmulas (I), (II) e/ou (III) preferivelmente têm pelo menos 30 unidades de monômero.

A preparação dos ésteres de polialquila a partir das composições descritas acima é conhecida *per se*. Assim, estes polímeros podem ser obtidos em particular pela polimerização do radical livre e por processos relacionados, por exemplo, ATRP (= Polimerização do Radical por Transferência de Átomo) ou RAFT (= Transferência de Cadeia por Fragmentação de

adição reversível).

A polimerização de radical livre usual é descrita, *inter alia*, em Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, sexta edição. Em geral, um iniciador de polimerização e um transferidor de cadeia são usados para este propósito. Os iniciadores usáveis incluem os iniciadores azo amplamente conhecidos no campo técnico, tais como AIBN e 1,1-azobisciclohexano carbonitrila, e também compostos de peróxi tais como peróxido de metil etil cetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurila, per-2-etilhexanoato de terc-butila, peróxido de cetona, peroxoato de terc-butila, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoíla, peroxibenzoato de terc-butila, peroxi isopropilcarbonato de terc-butila, 2,5-bis (2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butila, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butila, peróxido de dicumila, 1,1-bis (terc-butilperoxi) ciclohexano, 1,1-bis (terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumila, hidroperóxido de terc-butila, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexila), misturas de dois ou mais dos compostos acima mencionados uns com os outros, e misturas dos compostos acima mencionados com compostos que não foram mencionados mas que podem da mesma forma formar radicais livres. Os transferidores de cadeia adequados são em particular mercaptanos solúveis em óleo, por exemplo, dodecil mercaptano ou 2-mercaptoetanol, ou outros transferidores de cadeia a partir da classe dos terpenos, por exemplo, terpinóis.

O processo ATRP é conhecido per se. Assume-se que é uma polimerização livre de radical "viva", sem qualquer intenção de que esta seja restrita à descrição do mecanismo. Nestes processos, um composto de metal de transição é reagido com um composto que tem um grupo de átomo transferível. Este transfere o grupo de átomo transferível para o composto de metal de transição, que oxida o metal. Esta reação forma um radical que adiciona sobre grupos etilênicos. No entanto, o transferidor do grupo de átomo para o composto de metal de transição é reversível, de modo que o grupo do átomo seja transferido de volta para a cadeia de polímero em desenvolvimento, que forma um sistema de polimerização controlado. A estrutura

do polímero, o peso molecular e a distribuição do peso molecular podem ser controlados correspondentemente. Esta reação é descrita, por exemplo, J S. Wang, et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 117, p. 5614-5615 (1995), por Matijazewski, Macromoléculas, vol. 28, p. 7901-7910 (1995). Além disso, os pedidos de patente WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 e
5 WO 99/10387 descrevem variantes do ATRP explicado acima.

Além disso, os polímeros da invenção podem ser obtidos, por exemplo, também por meio dos métodos de RAFT. Este processo é apresentado em detalhe, por exemplo, em WO 98/01478 e WO 2004/083169, a
10 cuja referência é feita explicitamente para os propósitos da descrição.

Além disso, os polímeros da invenção são também obteníveis por processos de NMP (polimerização mediada por nitróxido), a qual é descrita, inter alia, em US 4581429.

Estes métodos são descritos compreensivelmente, em particular
15 com outras referências, inter alia, em K. Matijazewski, T.P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, Wiley Interscience, Hoboken 2002, a cuja referência é feita explicitamente para os propósitos da descrição.

A polimerização pode ser realizada em pressão padrão, pressão reduzida ou pressão elevada. A temperatura de polimerização também é não
20 crítica. No entanto, ela está geralmente na faixa de -20° - 200°C , preferivelmente 0° - 130°C e mais preferivelmente 60° - 120°C .

A polimerização pode ser realizada com ou sem solvente. O termo solvente deve ser entendido aqui em um sentido amplo.

A polimerização é preferivelmente realizada em um solvente não
25 polar. Estes incluem os solventes de hidrocarboneto, por exemplo, solventes aromáticos tais como tolueno, benzeno e xileno, hidrocarbonetos saturados, por exemplo, ciclohexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, os quais podem também estar presentes na forma ramificada. Estes solventes podem ser usados individualmente e como uma mistura. Solventes preferidos particularmente são os óleos minerais, combustíveis de diesel de origem
30 mineral, óleos animais e vegetais naturais, combustíveis de biodiesel e óleos sintéticos (pó exemplo, óleos de éster tais como adipato de dinonila), e tam-

bém misturas dos mesmos. Dentre estes, preferência muito particular é dada aos óleos minerais e combustíveis de diesel minerais.

A composição combustível da invenção pode compreender ainda aditivos a fim de alcançar soluções específicas para os problemas. Estes aditivos incluem dispersantes, por exemplo, dispersantes de cera e dispersantes para substâncias polares, demulsificantes, desespumantes, aditivos de lubricidade, antioxidantes, intensificadores do número de cetano, detergentes, corantes, inibidores de corrosão e/ou odorantes.

Por exemplo, composição combustível da invenção pode compreender os copolímeros de etileno os quais são descritos, por exemplo, em EP-A-1 541 663. Estes copolímeros de etileno podem conter de 8 a 21 % em mol de um ou mais ésteres de vinila e/ou (met) acrílico e 79 a 92% em peso de etileno. Preferência particular é dada aos copolímeros de etileno contendo de 10 a 18 % em mol e especialmente de 12 a 16 % em mol de pelo menos um éster de vinila. Ésteres de vinila adequados derivam de ácidos graxos tendo grupos alquila lineares ou ramificados que têm de 1 a 30 átomos de carbono. Exemplos incluem acetato de vinila, propionato de vinila, butirato de vinila, hexanoato de vinila, heptanoato de vinila, octanoato de vinila, laurato de vinila e estearato de vinila, e também ésteres de álcool de vinila com base em ácidos graxos ramificados, tais como isobutirato de vinila, pivalato de vinila, 2-etilhexanoato de vinila, isononanoato de vinila, neononanoato de vinila, neodecanoato de vinila e neoundecanoato de vinila. Comonômeros os quais são da mesma forma adequados são ésteres de ácido acrílico e ácido metacrílico tendo 1 a 20 átomos de carbono no radical alquila, tais como (met) acrilato de metila, (met) acrilato de etila, (met) acrilato de propila, (met) acrilato de n- e isobutila, (met) acrilato de hexila, (met) acrilato de octila, (met) acrilato de 2-etilhexila, (met) acrilato de decila, (met) acrilato de dodecila, (met) acrilato de tetradecila, (met) acrilato de hexadecila, (met) acrilato de octadecila, e também misturas de dois, três ou quatro ou outros mais destes comonômeros .

Terpolímeros particularmente preferidos de 2-etilhexanoato de vinila, neononanoato de vinila e neodecanoato de vinila contêm, diferente do

etileno, preferivelmente 3.5 a 20 % em mol, em particular 8 a 15 % em mol, acetato de vinila e 0.1 a 12 % em mol, em particular 0.2 a 5 % em mol, do éster de vinila de cadeia longa particular, o teor total de comonômero sendo entre 8 e 21 % em mol, preferivelmente entre 12 e 18 % em mol. Copolíme-
5 ros adicionais preferidos contêm, além do etileno e 8 a 18 % em mol dos ésteres de vinila, também 0.5 a 10 % em mol de olefinas tais como propeno, buteno, isobutileno, hexeno, 4-metilpenteno, octeno, diisobutileno e/ou norborneno.

Os copolímeros de etileno preferivelmente têm pesos molecula-
10 res que correspondem às viscosidades a 140°C de a partir de 20 a 10 000 mPas, em particular 30 a 5000 mPas e especialmente de 50 a 1000 mPas. Os graus de ramificação determinados por meio da espectoscopia de ¹H NMR são preferivelmente entre 1 e 9 grupos de CH₃/100 CH₂, em particular entre 2 e 6 grupos de CH₃/100 CH₂, por exemplo, 2.5 a 5 grupos de CH₃/100
15 CH₂, os quais não se originam dos comonômeros .

Tais copolímeros de etileno são descritos em detalhe, inter alia, em DE-A-34 43 475, EP-B-0 203 554, EP-B-0 254 284, EP-B-0 405 270, EP-B-0 463 518, EP-B-0 493 769, EP-0 778 875, DE-A-196 20 118, DE-A-196 20 119 e EP-A-0 926 168.

20 Preferência é dada neste contexto para copolímeros e terpolímeros de etileno-acetato de vinila os quais além de unidades de repetição de etileno e acetato de vinila, também têm unidades de repetição de éster (met) acrílico. Estes polímeros podem ser estruturados, por exemplo, como copolímeros aleatórios, como copolímeros em bloco ou como copolímeros de en-
25 xerto.

Em uma modalidade preferida, a composição combustível da invenção pode compreender de 0.0005 a 2% em peso, preferivelmente de 0.01 a 0.5% em peso, de copolímeros de etileno.

Por razões de custo, no entanto, uma proporção dos copolíme-
30 ros de etileno acima descritos pode ser dispersa dentro de uma modalidade adicional, em cujo caso estas composições combustíveis sem uma proporção significativa de copolímeros de etileno têm propriedades surpreendentes.

Nesta modalidade específica, a proporção de copolímeros de etileno pode preferivelmente ser de no máximo 0.05% em peso, mais preferivelmente no máximo de 0.001% em peso e mais preferivelmente no máximo 0.0001% em peso.

5 Composições combustíveis preferidas consistem em 20.0 a 97.95% em peso, em particular 70 a 94.95% em peso, de combustível de diesel mineral, 2.0 a 79.95% em peso, em particular de 5.0 a 29.95% em peso, de combustível de biodiesel, 0.05 a 5% em peso, em particular 0.1 a 1% em peso, de polímero compreendendo éster e 0 a 60% em peso, em
10 particular 0.1 a 10% em peso, de aditivos.

As composições combustíveis da invenção preferivelmente um número de iodo de no máximo 30, mais preferivelmente no máximo 20 e mais preferivelmente no máximo 10.

Além disso, as composições combustíveis da invenção têm pro-
15 priedades de baixa temperatura surpreendentes. Em particular, o ponto de fluidez (PP) para ASTM D97 preferivelmente tem valores de menos do que ou igual a 0°C, preferivelmente menos do que ou igual a -5°C e mais preferi-
velmente menor do que ou igual a -10°C. O limite de capacidade de filtração (ponto de fechamento do filtro frio, CFPP) medido para DIN EN 116 é prefe-
20 rivelmente no máximo 0°C, mais preferivelmente no máximo -5°C e mais preferivelmente no máximo -10°C. Além disso, o ponto de turbidez (CP) para ASTM D2500 de composições combustíveis preferidas pode assumir os va-
lores de menos do que ou iguais a 0°C, preferivelmente menos do que ou igual a -5°C e mais preferivelmente menor do que ou igual a -10°C.

25 O número de cetano para DIN 51773 de composições combustíveis da invenção é preferivelmente pelo menos 50, mais preferivelmente pelo menos 53, em particular pelo menos 55 e mais preferivelmente pelo menos 58.

30 A viscosidade das presentes composições combustíveis pode estar dentro de uma ampla faixa, e esta pode ser ajustada para o uso pretendido. Este ajuste pode ser realizado, por exemplo, pela seleção dos combustíveis de biodiesel ou dos combustíveis de diesel minerais. Além disso, a

viscosidade pode ser variada pela quantidade e pelo peso molecular dos polímeros compreendendo éster usados. A viscosidade cinemática das composições combustíveis preferidas da presente invenção está na faixa de 1 a 10 mm²/s, mais preferivelmente 2 a 5 mm²/s e especialmente preferivelmente de 2.5 a 4 mm²/s, medida a 40°C a ASTM D445.

O uso dos polímeros compreendendo éster, que compreendem unidades de repetição derivadas a partir de ésteres insaturados tendo de 7 a 15 átomos de carbono no radical álcool e unidades de repetição derivadas a partir de ésteres insaturados tendo de 16 a 40 átomos de carbono no radical álcool em uma concentração de 0.05 a 5% em peso como um intensificador de fluxo nas composições combustíveis que compreendem pelo menos um combustível de diesel de origem mineral e pelo menos um combustível de biodiesel, conseqüentemente, provê composições combustíveis com propriedades excepcionais, como um resultado do que motores a diesel conhecidos podem ser operados em uma maneira simples e barata.

A invenção será ilustrada em detalhe aqui a seguir com referência a exemplos e a um exemplo comparativo, sem qualquer intenção de que esta possa impor uma restrição.

Exemplos e Exemplos Comparativos

20 *Método Geral para a preparação dos polímeros*

600 g da composição de monômero de acordo com a composição detalhada em cada caso na tabela 1 e *n*-dodecil mercaptano (20 g a 2 g dependendo do peso molecular desejado) são misturados. 44.4 g desta mistura de monômero/ regulador são carregados juntos com 400 g óleo veículo (por exemplo, óleo mineral a 100N, adipato de dinonila sintético ou óleo vegetal) no frasco de reação de 2 l de um aparelho com agitador de sabre, condensador, termômetro, bomba de alimentação e linha de alimentação de N₂. O aparelho é colocado em inércia e aquecido a 100°C com a ajuda de um banho de óleo. A quantidade remanescente de 555.6 g da mistura de monômero/ regulador é misturada com 1.4 g de peroctoato de *terc*-butila. Quando a mistura no frasco de reação atingiu uma temperatura de 100°C, 0.25 g de peroctoato de *terc*-butila é adicionado, e a alimentação da mistura

de monômero / regulador / iniciador por meio de uma bomba é iniciada simultaneamente. A adição efetuada uniformemente por um período de 210 min a 100°C. 2 h após o fim da alimentação, outro 1.2 g de peroctoato de *terc*-butila é adicionado e a mistura é agitada a 100°C por outras 2 h. Um concentrado claro a 60% é obtido.

O peso molecular médio ponderal M_w e o índice de polidispersão PDI dos polímeros foram determinados por GPC. As medições foram efetuadas no tetrahidrofurano a 35°C contra uma curva de calibração do metacrilato de polimetila composta de um conjunto de ≥ 25 padrões (Polymer Standards Service or Polymer Laboratories), cujo M_{peak} foi distribuído em uma maneira logaritmicamente uniforme sobre uma faixa de 5×10^6 a 2×10^2 g/mol. Uma combinação de seis colunas (Polymer Standards SDV 100Å / 2xSDV LXL / 2xSDV 100Å / Shodex KF-800D) foi usada. Para gravar o sinal, um detector de RI (Agilent 1100 Series) foi usado.

15 Tabela 1: Propriedades dos polímeros usados

Polímero	composição de monômero (razão do peso)	M_w [g/mol]	PDI (M_w/M_n)	TE 100
Exemplo 1	DPMA-SMA-MMA 75.4-14.6-10	130 000	2.3	10.8
Exemplo 2	DPMA-SMA 70-30	490 000	3.5	24.6
Exemplo 3	DPMA-SMA-MMA	60 000	2.2	8.65
Exemplo Comparativo 1	DPMA-MMA 99-1	60 000	2.2	8.54

DPMA: metacrilato de alquila o qual tem 12 a 15 átomos de carbono no radical alquila

SMA: metacrilato de alquila o qual tem 16 a 18 átomos de carbono no radical alquila

20 MMA: metacrilato de metila

Subseqüentemente, os polímeros assim obtidos foram investigados em uma mistura de 80/20 de diesel/ biodiesel mineral. A quantidade de polímero usada é mostrada na tabela 2. O diesel mineral usado foi um diesel de verão de origem australiana com um ponto de fluidez de -9°C. Um

éster de metila de óleo de palma (PME) (fonte do material bruto de óleo de palma: Malaysia) tendo um ponto de fluidez de +12°C foi usado como o biodiesel. Uma mistura a 80/20 de diesel/biodiesel mineral exibiu um ponto de fluidez de 0°C.

5 Para investigar as propriedades de baixa temperatura, o ponto de fluidez (PP) para ASTM D97 das misturas e do combustível de diesel mineral foi determinado. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 2.

Tabela 2: Propriedades de combustíveis de diesel minerais e das misturas compreendendo aprox. 80% em peso de diesel mineral e aprox. 20% em peso de biodiesel, cada um dos quais contém polímeros compreendendo éster.

Polímero usado	Proporção do polímero na mistura [% em peso]	Ponto de derramamento em relação a ASTM D97 da mistura a 80/20 [°C]	Ponto de derramamento em relação a ASTM do diesel mineral [°C]
Não aditivado	-	-	-9
Exemplo 1	0.280	-6	
Exemplo 1	0.350	-12	-12
Exemplo 1	0.420	-9	
Exemplo 1	0.490	-9	
Exemplo 1	0.700	-9	-12
Exemplo 1	1.400	-6	-12
Exemplo 2	0.350	-6	-9
Exemplo 3	0.350	-6	-9
Exemplo comparativo 1	0.350	-3	-9

Os exemplos detalhados acima mostram que os polímeros compreendendo éster contendo unidades de repetição as quais são derivadas a partir de monômeros de éster tendo 16 a 40 átomos de carbono no radical álcool levam a propriedades de temperatura baixa significativamente melhores de misturas que compreendem biodiesel, especialmente ésteres de óleo de palma, e diesel mineral.

Misturas preferidas particularmente surpreendentes as quais

compreendem certos polímeros compreendendo éster têm um ponto de fluidez melhorado comparado ao combustível de diesel mineral puro sem aditivo, este ponto de fluidez melhorado também sendo retido no caso da adição do biodiesel.

REIVINDICAÇÕES

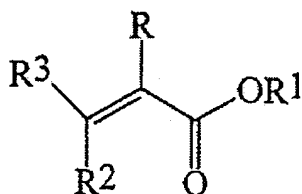
1. Composição combustível compreendendo pelo menos um combustível de diesel de origem mineral e pelo menos um combustível de biodiesel, caracterizada pelo fato de que a composição combustível contém pelo menos 20% em peso de combustível de diesel de origem mineral e a partir de 0.05 a 5% em peso de pelo menos um polímero compreendendo éster que compreende unidades de repetição que são derivadas a partir de monômeros de éster tendo 16 a 40 átomos de carbono no radical álcool, e unidades de repetição que são derivadas a partir de monômeros de éster tendo 7 a 15 átomos de carbono no radical álcool.

2. Composição combustível de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero compreendendo éster é selecionado a partir de (met)acrilatos de polialquila (PAMAs), fumaratos de polialquila e/ou maleatos de polialquila.

3. Composição combustível de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o polímero compreendendo éster contém 0.5 a 60% em peso de unidades que são derivadas a partir de monômeros de éster tendo 16 a 40 átomos de carbono no radical álcool.

4. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o polímero compreendendo éster contém 0.1 a 30% em peso de unidades que são derivadas a partir de monômeros de éster tendo 1 a 6 átomos de carbono no radical álcool.

5. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o polímero compreendendo éster é obtível pela polimerização de uma mistura de monômeros que compreende de 0 a 40% em peso de um ou mais compostos de éster etilenicamente insaturados da fórmula (I)



(I),

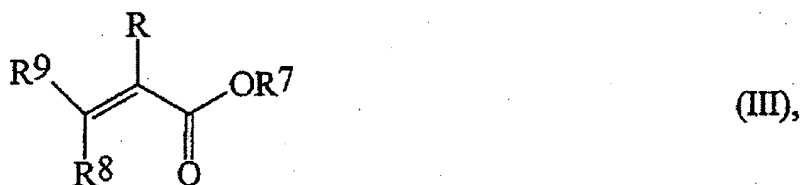
em que R é hidrogênio ou metila, R¹ é um radical alquila linear ou ramificado tendo 1 a 6 átomos de carbono, R² e R³ são cada um independentemente hidrogênio ou um grupo da fórmula -COOR' em que R' é hidrogênio ou grupo alquila tendo 1 a 6 átomos de carbono,

- 5 10 a 98% em peso de um ou mais compostos de éster etilenicamente insaturados da fórmula (II)



- 10 em que R é hidrogênio ou metila, R⁴ é um radical alquila linear ou ramificado tendo 7 a 15 átomos de carbono, R⁵ e R⁶ são cada um independentemente hidrogênio ou um grupo da fórmula -COOR'' em que R'' é hidrogênio ou um grupo alquila tendo 7 a 15 átomos de carbono, e

0.1 a 80% em peso de um ou mais compostos de éster etilenicamente insaturados da fórmula (III)



- 15 em que R é hidrogênio ou metila, R⁷ é radical alquila linear ou ramificado tendo 16 a 40 átomos de carbono, R⁸ e R⁹ são cada um independentemente hidrogênio ou um grupo da fórmula -COOR''' em que R''' é hidrogênio ou um grupo alquila tendo 16 a 40 átomos de carbono.

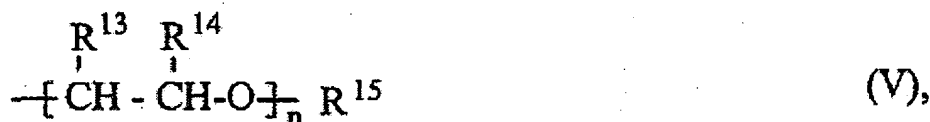
- 20 6. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o polímero compreendendo éster compreende no máximo 3% em peso de unidades que são derivadas a partir de monômeros contendo hidroxila.

7. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o polímero compreendendo éster compreende no máximo 3% em peso de unidades de repeti-

ção que são derivadas a partir de monômeros compreendendo éster com radicais de álcool contendo ácido da fórmula (IV')



em que R é hidrogênio ou metila, R¹⁰ é um radical alquila que é substituído por um grupo OH e tem 2 a 20 átomos de carbono, ou um radical alcoxilado da fórmula (V)



em que R¹³ e R¹⁴ são cada um independentemente hidrogênio ou metila, R¹⁵ é hidrogênio ou um radical alquila tendo 1 a 20 átomos de carbono, e n é um número inteiro a partir de 1 a 30, R¹¹ e R¹² são cada um independentemente hidrogênio ou um grupo da fórmula -COOR^{'''} em que R^{'''} é hidrogênio ou um radical alquila que é substituído por um grupo OH e tem 2 a 20 átomos de carbono, ou radical alcoxilado da fórmula (V) mostrados acima.

8. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o polímero compreendendo éster tem um peso molecular na faixa de 40 000 a 600 000 g/mol.

9. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o polímero compreendendo éster tem um índice de polidispersão na faixa de 1.0 a 10.0.

10. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o polímero compreendendo éster tem uma eficiência de espessamento TE100 medida a 100°C na faixa de 7.5 a 29 mm²/s.

11. Composição combustível de acordo com pelo menos uma

das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o combustível de diesel de origem mineral tem um ponto de ebulição na faixa de 120°C a 450°C.

5 12. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o combustível de diesel de origem mineral tem uma viscosidade cinemática medida a 40°C a ASTM D445 na faixa de 1 a 5 mm²/s.

10 13. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o combustível de biodiesel compreende ésteres de ácido graxo que são derivados a partir de alcoóis monohídricos tendo 1 a 4 átomos de carbono.

14. Composição combustível de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que o monoéster é um éster de metila.

15 15. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o combustível de biodiesel compreende pelo menos 35% em peso dos ésteres de ácido graxo saturados que têm pelo menos 16 átomos de carbono no radical de ácido graxo.

20 16. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o combustível de biodiesel é derivado a partir de óleo de palma ou um sebo de animal.

17. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a composição combustível compreende pelo menos um aditivo.

25 18. Composição combustível de acordo com a reivindicação 17, caracterizada pelo fato de que pelo menos um aditivo é selecionado a partir do grupo dos dispersantes, demulsificantes, desespumantes, aditivos de lubrificidade, antioxidantes, intensificadores do número de cetano, detergentes, corantes, inibidores de corrosão e/ou odorantes.

30 19. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição combustível compreende pelo menos 80% em peso do combustível de die-

sel de origem mineral.

20. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição combustível contém 0.1 a 1% em peso de pelo menos um polímero compreendendo éster.

21. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a composição combustível consiste em

20.0 a 97.95% em peso de combustível de diesel de origem mineral,

20 a 79.95% em peso de combustível de biodiesel,

0.05 a 5% em peso de polímero compreendendo éster e

0 a 60% em peso de aditivos.

22. Composição combustível de acordo com pelo menos algumas das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a composição combustível compreende 0.01 a 0.5% em peso do copolímero de etileno.

23. Composição combustível de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a composição combustível compreende no máximo 0.05% em peso do copolímero de etileno.

24. Uso dos polímeros compreendendo éster os quais compreendem unidades de repetição derivadas a partir de ésteres insaturados tendo 7 a 15 átomos de carbono no radical álcool, e unidades de repetição derivadas a partir de ésteres insaturados tendo 16 a 40 átomos de carbono no radical álcool, em uma concentração de 0.05 a 5% em peso como intensificadores de fluxo em composições combustíveis as quais compreendem pelo menos um combustível de diesel de origem mineral e pelo menos um combustível de biodiesel.

25. Processo para a operação de um motor a diesel, caracterizado pelo fato de que a composição combustível como definida em pelo menos uma das reivindicações 1 a 23 é usada.

RESUMO

Patente de Invenção **"COMPOSIÇÕES DE COMBUSTÍVEL DE MOTOR COMPREENDENDO MATÉRIAS PRIMAS"**.

A presente invenção refere-se a composições de combustível de motor compreendendo pelo menos um combustível a diesel de origem mineral e pelo menos um combustível biodiesel, caracterizado pelo fato de que a composição contém pelo menos 20% em peso de combustível a diesel de origem mineral e 0,05% a 5% em peso de pelo menos um polímero que compreende grupos de éster e contém unidades de repetição que são derivadas de monômeros de éster tendo 7 a 15 átomos de carbono no radical de álcool. A presente invenção ainda descreve o uso de polímeros compreendendo grupos de éster como intensificadores de fluxo, e também um processo para operar um motor a diesel.