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

(11) **PI 0820359-8 B1**

BRPI0820359B1

(22) Data do Depósito: 23/12/2008

(45) Data de Concessão: 21/08/2018

(54) Título: ADITIVOS BIFUNCIONAIS PARA HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS OBTIDOS POR ENXERTIA A PARTIR DE COPOLÍMEROS DE ETILENO E/OU PROPILENO E ÉSTER DE VINILA

(51) Int.Cl.: C08F 210/02; C08F 210/06; C08F 218/04; C08F 8/14; C08F 216/06; C08F 218/10; C10L 1/197; C10L 10/08; C10L 10/14

(30) Prioridade Unionista: 26/12/2007 FR 07 09093

(73) Titular(es): TOTAL RAFFINAGE MARKETING

(72) Inventor(es): DOLMAZON, NELLY; PAPIN, GÉREALDINE; TORT, FRÉDÉRIC; HEROGUEZ, VALÉRIE

(85) Data do Início da Fase Nacional: 21/06/2010

ADITIVOS BIFUNCIONAIS PARA HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS OBTIDOS POR ENXERTIA A PARTIR DE COPOLÍMEROS DE ETILENO E/OU PROPILENO E ÉSTER DE VINILA

CAMPO TÉCNICO

(001) A presente invenção diz respeito à síntese e uso de copolímeros inovadores baseados em etileno e/ou propileno e éster(es) de vinila modificados por enxertia, eficazes para aperfeiçoar tanto a resistência ao frio quanto a lubricidade dos hidrocarbonetos líquidos, em particular destilados médios oriundos da destilação do petróleo e de óleos brutos, em particular aqueles com um baixo teor de enxofre.

ANTERIORIDADE

(002) Por muito tempo a indústria do petróleo vem desenvolvendo aditivos que promovem a filtrabilidade de combustíveis automotivos sob baixas temperaturas: tratam-se de copolímeros de etileno e acetato de vinila e/ou propionato de vinila (EVA ou EVP), chamados de aditivos CFPP (ponto de entupimento de filtro a frio). Seu papel é modificar a cristalização e, mais particularmente, limitar o tamanho dos cristais de parafina formados sob baixa temperatura, por exemplo, abaixo de 5°C, visando a passar através de filtros arranjados dentro de motores de combustão interna ou em instalações de aquecimento. Esse tipo de aditivos, amplamente conhecido pelas pessoas conhecedoras da área, é muito frequentemente adicionado aos destilados médios do tipo padrão e, em particular, aqueles utilizados como combustíveis diesel ou como combustíveis de aquecimento. Quantidades adicionais desses aditivos podem ser acrescidas aos combustíveis de motores vendidos em postos de gasolina, particularmente para cumprir especificações para climas bastante frios.

(003) Outros tipos de aditivos, como os copolímeros de etileno, de acetato de vinila

e de éster de vinila ramificado, tais como os neodecanoatos de vinila (VeoVA), que apresentam um papel nos CFPP, têm sido descritos, em particular na US 2004 /0226216.

(004) A fim de melhorar a resistência ao frio, ou seja, tanto o CFPP quanto o ponto de fluidez dos destilados, aditivos podem ser adicionados a esses aditivos CFPP (EVA ou EVP) que atuam isoladamente ou em combinação com esses aditivos sobre o ponto de fluidez dos destilados. A anterioridade descreve abundantemente as combinações de aditivos que melhoram o ponto de entupimento do filtro a frio e o ponto de fluidez de destilados de hidrocarbonetos do tipo padrão sob baixas temperaturas.

(005) Assim, a US 3,275,427 descreve um destilado médio do corte da destilação entre 177 e 400°C contendo um aditivo constituído por 90 a 10% por peso de um copolímero de etileno incluindo de 10 a 30% por peso de unidades de acetato de vinila de peso molecular entre 1.000 e 3.000 e de 10 a 90% por peso de um lauril poliacrilato e/ou lauril polimetacrilato com uma massa molecular variando de 760 a 100.000. Deve-se notar que esses poliacrilatos melhoram a temperatura de filtrabilidade determinada de acordo com a norma NF EN116 sem danificar a temperatura do ponto de fluidez determinada pela norma NF 60105.

(006) Para o transporte dos óleos brutos e destilados pesados pela tubulação, os autores da patente US 3.726.653 foram confrontados com o problema da melhoria da fluidez, em especial, sob as baixas temperaturas em que estes produtos podem se solidificar nas tubulações. A fim de melhorar essas propriedades em composições de hidrocarbonetos contendo parafinas de 5 a 20% por peso, as quais possuem um ponto de ebulição superior a 350°C e um ponto de amolecimento superior a 35°C, os inventores propõem acrescentar a essas composições de 10

ppm até 2% por peso de uma mistura de um polímero olefínico de um éster de ácidos carboxílicos com 3-5 átomos de carbono com um álcool com 14 a 30 átomos de carbono e com uma massa molecular por peso variando de 1.000 a 1.000.000, com um copolímero de etileno e acetato de vinila incluindo de 1 a 40, de preferência 14-24, unidades de acetato de vinila com peso molecular médio de 20.000 a 60.000. A razão molar do polímero de éster olefínico para o copolímero de etileno e acetato de vinila varia de 0.1:1 até 10:1.

(007) A fim de controlar o tamanho dos cristais de parafina presentes em níveis de no mínimo 3% nos destilados médios com ponto de ebulição entre 120°C e 480°C, a US 4,153,422 propõe adicionar a esses destilados médios de 10 ppm a 1% por peso de uma mistura de um homopolímero de um éster olefínico de ácido acrílico ou metacrílico compreendendo uma cadeia de alquila com 14 a 16 unidades de carbono e com uma massa molecular por peso variando de 1.000 a 200.000, com um copolímero de etileno e acetato de vinila com um peso molecular numérico médio inferior a 4.000. A razão molar do homopolímero de éster olefínico para o copolímero de etileno e acetato de vinila varia de 0,1:1 a 20:1.

(008) Além das propriedades de resistência ao frio, os hidrocarbonetos líquidos, em particular o diesel, os combustíveis de aviação e combustíveis para motores ou óleos combustíveis para uso doméstico, devem ter capacidade de lubrificação para a proteção de bombas, sistemas de injeção e/ou todas as peças móveis com as quais esses produtos entram em contato, por exemplo, um motor de combustão interna. Com o desejo de utilizar produtos cada vez mais puros que sejam cada vez menos poluidores, a indústria de refinamento do petróleo foi levada a propor combustíveis para motores ou óleos combustíveis com um teor de enxofre que seja cada vez mais reduzido: desde 1 de janeiro de 2005 o nível de enxofre nos

combustíveis para motores dentro da União Europeia tem sido limitado a 50 ppm e deve ser inferior a 10 ppm a partir de 1 de janeiro de 2009. Agora, visto que os compostos de enxofre foram eliminados, observa-se uma perda de lubricidade desses combustíveis para motores. Abaixo de um certo nível de produtos contendo enxofre, há até mesmo um surgimento apreciável de fenômenos de desgaste e nota-se até mesmo a ruptura de peças móveis em bombas e/ou sistemas de injeção.

(009) É necessário, portanto, compensar o efeito lubrificante dos compostos contendo enxofre com compostos menos poluidores e, se possível, não poluidores, porém com lubricidade suficiente para limitar os riscos de desgaste.

(0010) A fim de resolver esse problema, vários tipos de aditivos já foram propostos. Assim, aditivos principalmente antidesgaste, comprovados no campo dos lubrificantes, de éster de ácido graxo insaturado e dímero de ácido graxo, amina alifática, éster de ácido graxo e de dietanolamina e do tipo ácido monocarboxílico alifático de cadeia longa, conforme descrito nas patentes US 2,257,889, US 4,185,594, US 4,204,481, US 4,208,190, US 4,248,182, são adicionados ao óleo diesel. A maioria desses aditivos tem uma lubricidade suficiente, mas em concentrações excessivamente altas, o que é bastante prejudicial financeiramente. Além disso, os aditivos contendo ácidos de dímeros, como aqueles contendo ácidos de trímeros, não podem ser utilizados em combustíveis para motores abastecendo veículos em que o combustível possa estar em contato com o óleo lubrificante, visto que a reação química desses ácidos forma depósitos que são às vezes insolúveis no óleo e, sobretudo, são incompatíveis com os detergentes geralmente empregados.

(0011)A patente US 4,609,376 recomenda o uso de aditivos antidesgaste obtidos a

partir de ésteres de ácido mono e policarboxílico e álcoois poli-hidroxilados em combustíveis para motores contendo álcoois em sua composição.

(0012) A US 2,686,713 recomenda a introdução de resina de pinheiro (*tall oil*) até 60 ppm no óleo diesel a fim de evitar a formação de ferrugem nas superfícies metálicas em contato com esses combustíveis para motor.

(0013)Outro caminho escolhido é a introdução de ésteres de óleo vegetal ou o próprio óleo vegetal nesses combustíveis para motores a fim de melhorar sua lubricidade ou suas qualidades antiatrito. Estes incluem ésteres derivados dos óleos de colza, linho, soja e girassol ou os próprios óleos (vejas as patentes EP 635 558 e EP 605 857). Uma das principais desvantagens desses ésteres é sua baixa lubricidade em uma concentração inferior a 0,5% por peso em combustíveis para motores.

(0014)A fim de melhorar a lubricidade do óleo diesel, a WO 95/33805 recomenda a introdução de um aditivo de resistência ao frio constituído por aditivos contendo nitrogênio incluindo um ou mais grupos N-R13 em que R13 inclui 12 a 24 átomos de carbono e é linear, levemente ramificado ou alicíclico e aromático, o grupo nitrogênio sendo capaz de ser ligado por CO ou CO2 e de formar carboxilatos de aminas ou amidos.

(0015)A US 3,667,152 descreve o uso de ácido de resina de pinheiro (ou TOFA, sigla para *tall oil fatty acid* – ácido graxo de resina de pinheiro) como um aditivo antidesgaste.

(0016)A EP 915944 descreve aditivos antiatrito para melhorar as propriedades lubrificantes dos combustíveis a diesel com um baixo teor de enxofre, constituídos por ao menos um hidrocarboneto alifático monocarboxílico C12-C24, saturado ou insaturado, e ao menos um composto de hidrocarbonetos policíclicos escolhidos a

partir do grupo constituído por ácidos de resina, seus derivados (carboxilatos de amina, ésteres e nitrilas). Esses aditivos antiatrito podem ser utilizados em hidrocarbonetos líquidos na presença de outros aditivos, tais como detergentes, aditivos pró-cetano, desemulsificantes, aditivos anticorrosão, aditivos que melhoram a resistência ao frio, modificadores de odor e também aditivos antiatrito conhecidos.

(0017)A WO 94/00536 descreve as composições que melhoram as propriedades sob baixa temperatura dos óleos combustíveis incluindo

a) terpolímeros de etileno – 2 ésteres insaturados diferentes e/ou

b) misturas de 2 copolímeros diferentes [etileno – 1 éster insaturado ou um acrilato] em que as cadeias mais longas de alquila do éster são as cadeias de alquila C6 a C13.

(0018)A EP 1116780 descreve os aditivos multifuncionais que melhoram as propriedades sob o frio e a lubricidade dos combustíveis para motores. Esses aditivos contêm dois compostos diferentes: A) 5-95% de um composto anfifílico solúvel em óleo e B) 5-95% de um terpolímero de etileno – éster de vinila C2-C4 – éster de vinila neocarboxílico C8-C15 (isto é, que contém um C terciário). As propriedades lubrificantes são fornecidas pelo composto anfifílico.

(0019)A US 5,254,652 descreve terpolímeros de etileno – acetato de vinila – éster de vinila de neoalcanoato C9 ou C10 que melhoram as propriedades de fluxo dos combustíveis para motores em baixas temperaturas.

(0020)Há necessidade de melhorar não só a resistência ao frio (temperatura de filtrabilidade e ponto de fluidez), mas também a lubricidade dos combustíveis para motores baseados em hidrocarbonetos líquidos, em particular combustíveis para motores com pouco enxofre ou sem enxofre.

RESUMO DA INVENÇÃO

(0021)A presente invenção, assunto do presente pedido, diz respeito a copolímeros que podem de maneira proveitosa ser utilizados como aditivos bifuncionais que melhoram tanto a resistência ao frio quanto a lubricidade dos combustíveis líquidos para motores aos quais são incorporados.

(0022)Assim, o primeiro propósito da invenção diz respeito ao uso desses copolímeros como aditivos para bases de combustíveis para motores, preferivelmente do tipo destilado para óleo diesel ou para óleos domésticos.

(0023)A invenção, portanto, diz respeito ao uso como aditivo bifuncional de lubricidade e resistência ao frio para composições líquidas de hidrocarbonetos de ao menos um copolímero incluindo:

- unidades derivadas do etileno da fórmula A - (CH2-CH2)n1– e/ou do propileno da fórmula A' – ((CH3)CH2-CH2)n2 com n1 + n2 = n variando de 98 a 643, preferivelmente variando de 124 a 515; n1 sendo, de forma proveitosa, igual a n;
- unidades da fórmula B - $(CH_2\text{-}CHOOCR_1)_{m\text{-}x}$– em que R_1 representa um grupo alquila ramificado ou linear C_1-C_{15}, preferivelmente metil, propil, e/ou um grupo alquila ramificado C5 a 15, em que a ramificação é situada em qualquer ponto do radical de alquila, preferivelmente na posição 2 ou 3 da cadeia de alquila; preferivelmente escolhido a partir dos comonômeros de vinila C5-C15 preferidos, preferivelmente escolhidos entre pivalato, isopentanoato, iso-hexanoato, isononanoato, isodecanoato e/ou isotridecanoato e vantajosamente 2-etil hexanoato, neoalcanoatos, em particular neononanoato, neodecanoato e/ou neoundecanoato, com m variando de 2 a 105, preferivelmente variando de 16 a 71, e x variando de 0,2 a 105, preferivelmente de 1,6 a 71;
- unidades da fórmula C: - $(CH_2\text{-}CHOH)_{x1}$ – em que x1 varia de 0 a 0,30x, preferivelmente x1=0;

- unidades da fórmula D: - $(CH_2\text{-}CHOOCR_2)_{x2}$ – em que x2 varia de 0,70x a x, preferivelmente x2 = x, e R_2 representa um grupo alquila linear ou ramificado saturado ou insaturado C8-C24, preferivelmente C_{14}-C_{20} ou, ainda, C_{14} a C_{18} com x = x1 + x2.

(0024)Preferencialmente, o percentual em mols das unidades A e/ou A' no copolímero varia de 79 a 99% em mols, de preferência 86,7-90,7% em mols, o percentual em mols das unidades B no polímero varia de 0 a 19% em mols, preferivelmente 4,6-12%, em mols, a % em mols das unidades C no polímero está perto de 0 a 6,3% em mols e é vantajosamente igual a 0%, em mols, o percentual em mols das unidades D no polímero é de 0,1 a 10% em mols, de 0,1 a 21% em mols, de preferência, 0,93 a 8,6% em mols.

(0025)Preferivelmente, ao menos um copolímero encontra-se na forma de uma solução concentrada em um destilado de hidrocarboneto, preferivelmente a uma concentração superior a 50% por peso, preferivelmente acima de 70% por peso ou preferivelmente acima de 80% por peso, preferivelmente de 60 a 80% por peso.

(0026)De acordo com uma incorporação preferida, a composição de hidrocarboneto líquido é um destilado de hidrocarboneto contendo de 0 a 5.000 ppm de enxofre, e contém 10 a 5.000 ppm de pelo menos um copolímero, opcionalmente em uma mistura com outros aditivos, como detergentes, dispersantes, desemulsificantes, agentes antiespuma, biocidas, aromatizantes, melhoradores de cetano, agentes anticorrosão, modificadores de atrito, melhoradores da lubricidade, da combustão, do ponto de turvação e do ponto de fluidez, agentes antissedimentação e melhoradores da condutividade, aditivos para resistência ao frio e lubrificantes.

(0027)De acordo com uma incorporação preferida, o destilado inclui ao menos um corte de hidrocarboneto oriundo do grupo constituído pelos destilados com um ponto

de ebulição entre 150 e 450°C, uma temperatura de cristalização inicial (ICT) superior ou igual a -20°C, preferivelmente superior ou igual a -15°C, preferivelmente entre -15°C e +10°C, incluindo destilados da destilação direta, destilados da destilação a vácuo, destilados hidrotratados, destilados oriundos do craqueamento catalítico e/ou hidrocraqueamento de destilados a vácuo, destilados resultantes da conversão do tipo ARDS (dessulfurização de resíduos da atmosfera) e/ou de processos de *visbreaking* (redução da viscosidade), destilados oriundos do melhoramento dos cortes do processo de Fischer-Tropsch, destilados resultantes da conversão BTL (biomassa para líquido) da biomassa vegetal e/ou animal, empregados sozinhos ou em uma mistura, e ésteres de óleos vegetais e animais ou suas misturas.

(0028)Preferivelmente, o destilado inclui um teor de n-parafina de C9 a C40 entre 1 e 40% por massa.

(0029)Preferivelmente, o referido copolímero como um aditivo de combustíveis destilados para óleo diesel inclui de 0 a 500 ppm de enxofre.

(0030)Preferivelmente, o referido copolímero como um aditivo de combustíveis destilados para óleo combustível de aquecimento inclui 0 a 5.000 ppm de enxofre.

(0031)De acordo com uma incorporação preferida, o referido copolímero visa a ser um aditivo de combustíveis destilados para o óleo combustível pesado.

(0032)O segundo propósito é oferecer um processo para a preparação desses novos polímeros através de um processo de esterificação das unidades de éster de vinila que haviam sido hidrolisadas anteriormente em parte ou na íntegra.

(0033)O terceiro propósito da presente invenção diz respeito aos novos copolímeros de etileno e/ou propileno e éster(es) de vinila conforme mencionado acima que são modificados quimicamente pela enxertia de ramificações essencialmente obtidas de

ácidos graxos, em particular para o uso em bases de combustíveis para motores como aditivos bifuncionais.

(0034) As bases dos combustíveis para motores são em geral ricas em parafinas e fracamente aromáticas, tendo como resultado um baixo poder de solvente. A adição de copolímeros de acordo com a presente invenção aplica-se, portanto, não só aos destilados oriundos da destilação direta dos hidrocarbonetos provenientes dos óleos brutos com um teor de parafina muito elevado, mas também aos hidrocarbonetos provenientes dos cortes mais pesados das operações de refino, isto é, os processos de craqueamento, hidrocraqueamento e craqueamento catalítico e visbreaking, ou também os destilados sintéticos oriundos da conversão do gás e/ou carvão como aqueles oriundos do processo de Fischer-Tropsch, mas também aqueles resultantes do tratamento da biomassa vegetal e/ou animal, como em particular o NExBTL e os destilados contendo ésteres de óleos vegetais e/ou animais, utilizados sozinhos ou em uma mistura.

(0035)A presente invenção diz respeito a copolímeros incluindo:

a) unidades derivadas do etileno da fórmula A - (CH2-CH2)n1– e/ou do propileno da fórmula A' – ((CH3)CH2-CH2)n2 com n1 + n2 = n variando de 98 a 643, preferivelmente de 124 a 515; n1 sendo, de forma proveitosa, igual a n;

b) unidades da fórmula B - $(CH_2\text{-}CHOOCR_1)_{m\text{-}x}$– em que R_1 representa um grupo alquila ramificado ou linear C_1-C_{15}, preferivelmente metil, propil, e/ou um grupo alquila ramificado C5 a 15, em que a ramificação é situada em qualquer ponto do radical de alquila, preferivelmente na posição 2 ou 3 da cadeia de alquila; preferivelmente escolhido a partir dos comonômeros de vinila C5-C15 preferidos, preferivelmente escolhidos entre pivalato, isopentanoato, isohexanoato, isononanoato, isodecanoato e/ou isotridecanoato e vantajosamente 2-etil

hexanoato, neoalcanoatos, em particular neononanoato, neodecanoato e/ou neoundecanoato, com m variando de 2 a 105, preferivelmente variando de 16 a 71, e x variando de 0,2 a 105, preferivelmente de 1,6 a 71;

c) unidades da fórmula C: - $(CH_2\text{-}CHOH)_{x1}$ – em que x1 varia de 0 a 0,30x, preferivelmente x1=0;

d) unidades da fórmula D: - $(CH_2\text{-}CHOOCR_2)_{x2}$ – em que x2 varia de 0,70x a x, preferivelmente x2 = x, e R_2 representa um grupo alquila linear ou ramificado saturado ou insaturado C8-C24, preferivelmente C_{14}-C_{20} ou, ainda, C_{14} a C_{18} com x = x1 + x2.

(0036)De maneira proveitosa, a percentagem em mols das unidades A e/ou A' no copolímero pode representar de 79 a 99% em mols, preferivelmente 86,7 a 90,7% em mols;

a percentagem em mols das unidades B pode representar de 0 a 19% em mols, preferivelmente 4,6 a 12% em mols;

a percentagem em mols das unidades C pode representar de 0 a 6,3% em mols, preferivelmente a percentagem em mols das unidades C é próxima, ou mesmo igual, a 0% em mols;

a percentagem em mols das unidades D pode representar de 0,1 a 21% em mols, preferivelmente 0,93 a 8,6% em mols.

(0037)A presente invenção também diz respeito ao processo para a preparação dos copolímeros de acordo com a invenção como previamente definido; esse processo abrange os seguintes estágios:

1) fornecimento de um copolímero inicial de etileno e/ou propileno e éster(es) de vinila incluindo:

unidades derivadas do etileno da fórmula A - (CH2-CH2)n1– e/ou propileno da

fórmula A' – ((CH3)CH2-CH2)n2 com n1 + n2 = n e

unidades da formula B - (CH2-CHOCOR1)m– em que R1 é escolhido a partir dos grupos alquila lineares ou ramificados C1-C15, sozinhos ou em uma mistura, e preferivelmente inclui o grupo metila e/ou o grupo etila e/ou os grupos alquila ramificados C5 a C15, como previamente definido;

n e m sendo conforme previamente definido;

2) reação de hidrólise, ao menos parcial, dos ésteres de alquila presentes nas unidades B, então

3) reação de esterificação, ao menos parcial, e preferivelmente total, desses sítios hidrolisados por ao menos um ácido graxo da fórmula R2COOH, R2 sendo como previamente definido, e/ou ao menos um derivado de ácido graxo tal como um anidrido de ácido, haleto de ácido, preferivelmente cloreto de ácido; o nível de esterificação é preferivelmente superior a 50%, de forma proveitosa superior a 80%, e, particularmente, de forma proveitosa igual a 100%.

(0038)Um outro processo para a preparação de copolímeros consiste na execução da transesterificação de um copolímero como definido em 1) com um álcool do tipo $R2CH_2OH$; um processo de transesterificação é, por exemplo, descrito na WO 94/00536.

(0039)Os copolímeros iniciais utilizados no estágio 1) são copolímeros aleatórios incluindo:

a) unidades derivadas do etileno da fórmula A - (CH2-CH2)n – e/ou do propileno da fórmula A' – ((CH3)CH2-CH2)n2 com n1 + n2 = n

b) unidades da fórmula B - (CH2-CHOCOR1)m – em que R_1 é escolhido a partir do grupo alquila linear ou ramificado C1-C15,

n e m sendo como previamente definido.

(0040)Os copolímeros de acordo com a invenção têm um peso molar numérico médio $\overline{Mn}$ medido por GPC com calibração do padrão de poliestireno em geral entre 4.500 e 20.000 g.mol.

(0041)O copolímero obtido no final do estágio 2) é obtido através de um estágio de hidrólise parcial ou total dos grupos de éster do copolímero inicial de etileno e/ou propileno e éster(es) de vinila descrito acima.

(0042)Em geral, a taxa de hidrólise pode representar de 10 a 100% dos sítios hidrolisáveis (unidades B). A hidrólise pode ser direta ou obtida através de transesterificação em um meio ácido ou básico, preferivelmente por metanólise básica; a taxa de conversão dos grupos de éster de vinila para grupos de álcool vinílico é controlada pelo volume da solução metanólica de carbonato de sódio introduzida (no caso da transesterificação em um meio básico). Assim, ao variar a taxa de hidrólise do estágio a) do processo, o número de ésteres enxertados no copolímero final é portanto variado.

(0043)O estágio 2) da hidrólise é seguido por ao menos uma esterificação dos grupos de álcool vinílico formados no estágio anterior por um ou mais ácidos graxos (estágio 3) preferivelmente convertidos em cloretos de ácido, por exemplo, utilizando cloreto de oxalila, a fim de melhorar o rendimento da esterificação.

(0044)Dentro do significado da presente invenção, ácido graxo significa um ácido carboxílico alifático derivado ou contido em ceras, óleos ou gorduras animais e/ou vegetais. Os ácidos graxos naturais têm uma cadeia saturada ou insaturada, linear, ramificada e/ou cíclica com 4 a 28 átomos de carbono (geralmente um número par); preferivelmente, os ácidos graxos são escolhidos entre ácidos que possuem uma cadeia não cíclica de hidrocarbonetos C8 a C24, sozinhos ou em uma mistura, tais como o ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido palmítico e/ou ácido

linolênico, e são escolhidos de forma proveitosa entre os ácidos graxo com no mínimo uma insaturação.

(0045)O escopo da invenção não seria excedido se o estágio de esterificação fosse implementado utilizando ácidos graxos derivados de resina de pinheiro, os quais são mais conhecidos pela abreviação TOFA (*tall oil fatty acids*). Esses TOFAs são em geral obtidos pela destilação da resina de pinheiro, a qual é um subproduto da produção da polpa de madeira de pinheiro através do processo do enxofre; eles incluem uma grande quantidade de ácidos graxos como definido acima, bem como uma pequena quantidade de ácidos de resina, como os ácidos abiético, diidroabiético, tetraidroabiético, deidroabiético, neoabiético, pimárico, levopimárico e/ou parastrínico, etc. Os copolímeros enxertados obtidos também podem conter as funções do éster dos ácidos de resinas formados a partir dos ácidos de resinas presentes na mistura dos ácidos usados.

(0046)No final do estágio 3) (esterificação do copolímero oriundo do estágio 2)), obtém-se um copolímero enxertado que é parcialmente ou preferivelmente totalmente esterificado.

(0047)Os copolímeros segundo a invenção podem ser utilizados de forma proveitosa, conforme obtidos no final do estágio 3), como aditivos para hidrocarbonetos líquidos, combustíveis para motores ou óleos combustíveis.

(0048)Os copolímeros segundo a invenção têm uma boa solubilidade nos hidrocarbonetos do tipo destilado médio, acima daquela dos copolímeros de etileno e/ou propileno e éster(es) de vinila da anterioridade, como o EVA ou EVP. Isso permite uma melhora significativa nas características de filtrabilidade dos combustíveis para motores ou outros combustíveis com aditivos ou as características de tendência de bloqueio (norma IP 387) dos combustíveis para

motores ou outros combustíveis com aditivos. Nota-se que a solubilidade dos copolímeros de acordo com a invenção é melhorada em relação àquela dos copolímeros de EVA e/ou EVP quando os valores FBT (tendência de bloqueio do filtro) são medidos; na prática, essa melhor solubilidade das composições dos hidrocarbonetos complementados com os copolímeros de acordo com a invenção permite que o bloqueio dos filtros (de diâmetro em geral igual a 1,6 µm) seja evitado.

(0049)A melhora na solubilidade dos copolímeros de acordo com a invenção permite que sejam obtidos hidrocarbonetos com aditivos que preservam suas características iniciais de filtrabilidade sob temperatura ambiente e que permanecem perfeitamente filtráveis nos sistemas de filtração que podem ser encontrados, por exemplo, nos sistemas de combustível de motores e instalações de aquecimento.

(0050)Além disso, a viscosidade mais baixa dos copolímeros em comparação com EVA e/ou EVP torna possível adquirir soluções concentradas do(s) copolímero(s) de acordo com a invenção nos hidrocarbonetos com um nível reduzido de solvente aromático sem detrimento à capacidade de bombeamento e ao uso dessas soluções (restrições da viscosidade e do comportamento reológico nos sistemas de bombeamento ou injeção).

(0051)Os copolímeros de acordo com a invenção também podem ser utilizados na forma de uma solução concentrada em um solvente, em geral em um destilado de hidrocarboneto, preferivelmente a uma concentração acima de 50% por peso, preferivelmente acima de 70% por peso ou, de forma proveitosa, a uma concentração superior ou igual a 80%, as soluções concentradas em um solvente, em geral em um destilado de hidrocarboneto, que são também preferidas, incluem 60 a 80% por peso do(s) copolímero(s) de acordo com a invenção

(0052)Esses copolímeros de acordo com a invenção, ou preferivelmente suas

soluções concentradas como definido acima, são utilizados em particular como aditivos bifuncionais: tanto como aditivos para filtrabilidade, isto é, aditivos que possibilitam reduzir o ponto de entupimento do filtro a frio (CFPP) de composições baseadas em hidrocarbonetos líquidos, quanto como aditivos que melhoram a lubricidade ou aditivos antiatrito para aquelas composições à base de hidrocarbonetos líquidos.

(0053)As composições de hidrocarbonetos líquidos em geral originam-se de operações de refino de óleo, em particular da destilação direto do corte de hidrocarbonetos, mas também podem originar-se dos processos de craqueamento térmico, hidrocraqueamento e/ou craqueamento catalítico e de processos de *visbreaking*. Tratam-se preferivelmente de destilados médios que podem ser usados como óleo diesel, óleos combustíveis para aquecimento doméstico, querosene e óleos combustíveis pesados.

(0054)Com a crescente demanda por combustíveis para motores, em particular o diesel, as refinarias estão buscando introduzir cortes provenientes de fontes que não sejam o petróleo, as quais são mais difíceis de utilizar nesses combustíveis já que podem ocasionar um comportamento de menor resistência ao frio no petróleo ao aumentar seu ponto de entupimento do filtro a frio e a temperatura de escoamento. Entre essas novas fontes de destilados, pode-se mencionar em particular:

- os cortes mais pesados oriundos dos processos de craqueamento e *visbreaking*, com uma alta concentração de parafinas pesadas, incluindo mais de 18 átomos de carbono,
- os destilados sintéticos oriundos da conversão do gás como aqueles originados do processo de Fischer-Tropsch,
- os destilados sintéticos resultantes do tratamento da biomassa de origem vegetal

e/ou animal, como em particular o NExBTL,

- e os óleos e/ou ésteres dos óleos vegetais ou animais

(0055)Essas novas bases de combustíveis para motores podem ser usadas sozinhas ou em uma mistura com destilados médios tradicionais de petróleo definidos acima como uma base para combustível para motores e/ou uma base para óleo combustível doméstico; elas geralmente incluem longas cadeias parafínicas superiores ou iguais a 16 átomos de carbono.

(0056)As composições de hidrocarbonetos líquidos de acordo com a invenção incluem uma grande proporção de hidrocarbonetos líquidos, preferivelmente do tipo destilado médio, com um teor de enxofre preferivelmente inferior a 5.000 ppm, preferivelmente inferior a 500 ppm, e mais preferivelmente abaixo de 50 ppm, e uma pequena proporção incluindo ao menos um copolímero de acordo com a invenção.

(0057)Preferivelmente, nos destilados de acordo com a invenção, a proporção maior é constituída pelos destilados com ponto de ebulição entre 150 e 450°C, temperatura de cristalização inicial (ICT) superior ou igual a -20°C, preferivelmente superior ou igual a -15°C, preferivelmente entre -15°C e +10°C, e inclui destilados da destilação direta, destilados da destilação a vácuo, destilados hidrotratados, destilados oriundos do craqueamento catalítico e/ou hidrocraqueamento de destilados a vácuo, destilados resultantes da conversão do tipo ARDS (dessulfurização de resíduos da atmosfera) e/ou de processos de *visbreaking* (redução da viscosidade), destilados oriundos do melhoramento dos cortes do processo de Fischer-Tropsch, destilados resultantes da conversão BTL (biomassa para líquido) da biomassa vegetal e/ou animal, empregados sozinhos ou em uma mistura, e ésteres de óleos vegetais e animais ou suas misturas.

(0058)De acordo com uma incorporação preferida da invenção, os destilados de

acordo com a invenção têm um teor de n-parafina de C9 a C40 entre 1 e 40% por massa.

(0059)De acordo com um outro tópico, a invenção diz respeito a um combustível diesel incluindo 0 a 500 ppm de enxofre e incluindo ao menos um destilado de acordo com a invenção.

(0060)De acordo com um outro tópico, a invenção diz respeito a um óleo combustível para aquecimento incluindo 0 a 5.000 ppm de enxofre e incluindo ao menos um destilado de acordo com a invenção. De acordo com outro tópico, a invenção diz respeito a um óleo combustível pesado incluindo ao menos um destilado de acordo com a invenção.

(0061)De acordo com uma incorporação preferida da invenção, as composições de hidrocarboneto contêm de 10 a 5.000 ppm por peso, preferivelmente de 10 a 1.000 ppm de ao menos um copolímero de acordo com a invenção.

(0062)Fora o aditivo ou aditivos bifuncionais de acordo com a invenção, as composições de hidrocarbonetos também podem conter um ou mais elementos diferentes, escolhidos entre detergentes, agentes anticorrosão, dispersantes, desemulsificantes, agentes antiespuma, biocidas, aromatizantes, aditivos pró-cetano, modificadores do atrito, agentes promotores da combustão (combustão catalítica e promotores de fuligem), agentes que melhoram o ponto de turvação, ponto de fluidez, ponto de entupimento do filtro a frio, agentes antissedimentação, agentes antidesgaste e/ou agentes modificadores da condutividade, ou mesmo um ou mais de outros aditivos que melhoram o ponto de fluidez, o ponto de entupimento do filtro a frio e a lubricidade.

(0063)Entre esses aditivos podem ser mencionados particularmente:

a) aditivos pró-cetano, em particular (mas não de forma limitativa) escolhidos entre

nitratos de alquila, preferivelmente nitrato de 2-etil-hexil, peróxidos de aroila, preferivelmente peróxido de benzila e peróxidos de alquila, preferivelmente peróxido terc-butílico;

b) aditivos antiespuma, em particular (mas não de forma limitativa) escolhidos entre polissiloxanos, polissiloxanos oxialquilados e amidas de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou animais. Exemplos de tais aditivos são fornecidos na EP 861 882, EP 663 000, EP 736590;

c) detergente e/ou aditivos anticorrosão, em particular (mas não de forma limitativa) escolhidos no grupo constituído por aminas, succinimidas, alquenil-succinimidas, polialquilaminas, polialquil-poliaminas e polieteraminas. Exemplos de tais aditivos são fornecidos na EP 938535;

d) aditivos para a lubricidade ou agente antidesgaste, em particular (mas não de forma limitativa) escolhidos no grupo constituído por ácidos graxos e seus derivados de éster ou amida, em particular monooleato de glicerol, e derivados dos ácidos carboxílicos mono e policíclicos. Exemplos de tais aditivos são fornecidos nos seguintes documentos: EP 680 506, EP 860494, WO 98/04656, EP 915944, FR 2772783, FR 2772784;

e) aditivos para o ponto de turvação, em particular (mas não de forma limitativa) escolhidos no grupo constituído por terpolímeros de olefina de cadeia longa/éster (meta)acrílico/maleimida e polímeros de ésteres do ácido fumárico/maleico. Exemplos de tais aditivos são fornecidos na EP 71513, EP 100248, FR 2528051, FR 2528051, FR 2528423, EP1 12195, EP 1727 58, EP 271385, EP 291367;

f) aditivos antissedimentação ou dispersantes, em particular (mas não de forma limitativa) escolhidos no grupo constituído por copolímeros de ácido (meta)acrílico/(meta)acrilato de alquila amidificados por poliamina, alquenil-

succinimidas de poliamina, derivados do ácido ftálico e uma amina graxa de cadeia dupla; resinas de alquilfenol. Exemplos de tais aditivos são fornecidos na EP 261959, EP 593331, EP 674689, EP 327423, EP 512889, EP 832172, US 2005/0223631; US 5998530 e WO 93/14178;

g) aditivos multifuncionais para operabilidade no frio escolhidos no grupo constituído por polímeros à base de olefina e nitrato de alquenila conforme descrito na EP 573 490;

h) aditivos para resistência ao frio como os copolímeros da olefina alfa e éster(es) de vinila como o EVA e EVP, copolímeros de etileno, acetato de vinila e éster de vinila ramificado, como os neodecanoatos de vinila (VEOVA), descritos em particular na US 2004/0226216;

i) lubrificantes tais como os ácidos graxos, TOFAs e seus derivados como os ésteres, em particular.

(0064)Esses outros aditivos são em geral adicionados em uma quantidade que varia de 10 a 1.000 ppm (cada).

(0065)Os aditivos bifuncionais de acordo com a invenção podem ser adicionados às composições de hidrocarbonetos dentro da refinaria e ou ser incorporados a jusante da refinaria, opcionalmente em mistura com outros aditivos, sob a forma de um pacote de aditivos.

(0066)Exemplo da preparação dos polímeros enxertados:

(0067)Iniciando com o mesmo copolímero de etileno e acetato de vinila EVA contendo 28% por peso de acetato de vinila (designado de EVA 28), isto é, 11,2% em mols, de peso molar numérico médio = 5.000 g.mol, medido por GPC com padrão de poliestireno, 4 tipos de enxertos diferentes (unidades D), designados de D1 até D4, foram inseridos segundo o processo de preparação de acordo com a

invenção.

(0068)D1 é um TOFA (mistura de ácidos derivados da resina de pinheiro, contendo de 2 a 3% por peso de ácidos de resina e uma mistura de C8 até C24, sobretudo ácidos graxos C18; sua concentração de ácidos graxos saturados e/ou insaturados C14-C18 pode variar de 80 a 90%). O copolímero enxertado com D1 pode também incluir as funções do éster do ácido de resina formado a partir dos ácidos de resina presentes na mistura de ácidos derivados da resina de pinheiro.

(0069)D2 a D4 são misturas dos ácidos graxos saturados e insaturados C14 a C18, cuja composição molar nos ácidos graxos é mostrada detalhadamente na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1:

Ácido enxertado	C14	C16	C18	C18-1	C18-2	C18-3
D1	-	0.6	1.4	30.8	41.1	10.7
D2				> 86	< 14	
D3	1.8	16.6	11.6	24.6	39.3	6.1
D4	1	45	5	38	11	-

(0070)As características dos copolímeros enxertados (% em mols das unidades A a D) estão compiladas na Tabela 2.

Tabela 2:

Polímero	Polímero inicial	Tipo de enxerto	% em mols das unidades A (n1)	% em mols das unidades B (m-x)	% em mols das unidades C (x1)	% em mols das unidades D (x2)	% por peso das unidades D
1	EVA28	nenhum	88.8 (130)	11.2 (16)	0 (0)	0 (0)	0
2	EVA28	D1	88.8 (130)	9.07 (13)	0 (0)	2.13 (3)	15

3	EVA28	D1	88.8 (130)	7.95 (11)	0 (0)	3.25 (5)	21.7
4	EVA28	D1	88.8 (130)	6.68 (10)	0 (0)	4.52 (6)	28
5	EVA28	D1	88.8 (130)	5.15 (7)	0 (0)	6.05 (9)	35
7	EVA28	D2	88.8 (130)	7.05 (10)	0 (0)	4.15 (6)	26
8	EVA28	D3	88.8 (130)	7.05 (10)	0 (0)	4.15 (6)	26
9	EVA28	D4	88.8 (130)	4.18 (6)	0 (0)	7.02 (10)	38.5

(0071)Os pontos de entupimento do filtro a frio dos 5 destilados médios GOM designados “a” a “e” do tipo óleo diesel para motores EN 590, cujas características estão compiladas na Tabela 3 abaixo, com um dos copolímeros de 1 a 9 adicionado a concentrações entre 35 e 700 ppm por peso, foram mensurados.

Tabela 3 - Características dos óleos diesel testados

	GOM a	GOM b	GOM c	GOM d	GOM e
Destilação ASTM D86					
T90-T20	112.7	100.5	112	110	
MP-T90	18.6	17	23	18	
T95 (°C)	353.9	350	356	352	
Ponto de turvação (°C) NF EN 23015	-4	-9	-7	-7	-6
CFPP (°C) EN 116	-5	-9	-6	-7	-7
Ponto de fluidez (°C) NF T 60105	-12	-15	-9	-9	-12
Parafinas (% por massa) Cromatografia	19.27	16.1	15.64	18.73	
ICT (°C) IP 389	-6	-12.6	-9.5	-12	
Teor de enxofre (ppm) EN ISO 20846	39.8	9.2	48	35	9

(0072)Também se mediu, de acordo com a norma IP387, a FBT (tendência de bloqueio do filtro) de uma solução contendo 420 ppm do copolímero 1 a 9 (solução preparada a partir de uma solução estoque com 4% por massa do copolímero), sendo a lubricidade medida sob as condições do ensaio HFRR (*High Frequency Reciprocating Rig* EN ISO 12156-1 ou como descrito no artigo SAE 932692 de J.W. Hadley da Universidade de Liverpool) com o copolímero sob uma concentração de 210 ppm e/ou 420 ppm, respectivamente. O ensaio envolve submeter

conjuntamente uma esfera de aço em contato com uma placa metálica estacionária a uma pressão correspondente a um peso de 200g e um movimento alternado de 1 mm a uma frequência de 50 Hz. A lubricidade é expressa pelo valor médio dos diâmetros da marca de desgaste da esfera na placa. Um diâmetro pequeno (geralmente inferior a 400 µm) reflete uma boa lubricidade e, contrariamente, um diâmetro grande de desgaste (acima de 400 µm) reflete uma lubricidade que é mais insuficiente quanto maior for o diâmetro.

(0073)Os resultados estão compilados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4:

Polímero	Destilado	CFPP (35 ppm) (°C)	CFPP (70 ppm) (°C)	CFPP (140 ppm) (°C)	CFPP (210 ppm) (°C)	CFPP (350 ppm) (°C)	CFPP (700 ppm) (°C)	FBT a 420 ppm	HFRR ΔT = 1.4 (µm) a 210 ppm	HFRR ΔT = 1.4 (µm) a 420 ppm
1	a		-8	-13	-15			4.4	556	
2	a		-9	-16	-15			1.69	415	
3	a							1.06		
4	a		-13	-15	-14			1.01	407	
5	a		-13	-16	-15			1.07	531	513
7	a		-12	-14	-14					
8	a		-9	-10	-13					
9	a		-8	-15	-12			1.04		
1	b		-10	-12	-13					
3	b		-11	-13	-13					
4	b		-12	-13	-20					

5	b		-12	-13	-24					
1	c		-10	-12	-15					
3	c			-15	-16					
4	c		-15	-18	-17					
5	c		-16	-19	-18					
1	d					-15	-17			
5	d					-18	-21			
1	e	-13	-17	-19						549
3	e	-14	-19							562
4	e	-15	-18							395
5	e	-15	-20	-20						570

(0074)As lubricidades (HFRR WS 1.4) do destilado médio GOM designado “a”, com quantidades variando de 0 a 84 ppm do D1 sozinho, do copolímero 2, 4 ou 5 sozinho ou de uma mistura do copolímero 2, 4 ou 5 com D1, são comparadas.

(0075)Os resultados são apresentados na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5

Número do copolímero	-	2	4	5	-	2	-	4	-
D1 sozinho introduzido em GOM a (ppm por massa)	0	0	0	0	34	34	60	60	84
Copolímero i em GOM a (ppm por massa)	0	210	210	210	0	210	0	210	0
HFRR WS 1.4 (µm)	497	415	407	513	455	465	366	409	349

(0076)As lubricidades (WS 1.4) do destilado médio GOM designado “e”, o qual é mais “severo” do que o GOM designado “a”, com quantidades variando de 0 a 220

ppm do D1 sozinho, ou de um dos copolímeros de 2 a 5 sozinho ou de uma mistura de um dos copolímeros de 2 a 5 com D1 são comparadas. A fim de evitar alguma alteração nas amostras durante o armazenamento e operações de preparo, as soluções com os polímeros enxertados são estabilizadas com um antioxidante, hidroxitolueno butilado ou 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) a uma concentração de 0,05% a 0,1% em relação a D1.

(0077)Os resultados estão compilados na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6:

Número do copolímero	-	2	3	-	4	5	5	-
Quantidade total de D1 livre em GOM e (ppm por massa)	0	63	90	100	118	150	150	200
D1 sozinho introduzido em GOM e	Não	Não	Não	Sim	Não	Não	Sim	Sim
Copolímero i em GOM e	Não	Sim	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Não
HFRR WS 1.4 (µm)	658	549	562	505	395	465	570	392

Tabela 7:

	D1 (ppm)	Total de aditivos (ppm por massa)	WS1.4 (µm)
GOM e + D1 (comparativo)	0	0	658
	100	100	505
	150	150	423
	200	200	392
	250	250	368
GOM e + copolímero 4 + D1	0	0	658
	115	330	424
	135	350	401
	160	375	301
	185	400	312
	248	450	306
	285	500	327
GOM e + copolímero 4	0	0	658
	85	300	577
	118	420	395
	150	532	297
	185	656	266

REIVINDICAÇÕES

1. USO COMO ADITIVO BIFUNCIONAL DE LUBRICIDADE E RESISTÊNCIA AO FRIO PARA COMPOSIÇÕES DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS DE AO MENOS UM COPOLÍMERO, CARACTERIZADO por incluir:

a) unidades derivadas do etileno da fórmula A - $(CH2\text{-}CH2)n1$– e/ou do propileno da fórmula A' – $((CH_3)CH_2\text{-}CH_2)_{n2}$ com n1 + n2 = n variando de 98 a 643, preferivelmente de 124 a 515; n1 sendo, de forma proveitosa, igual a n;

b) unidades da fórmula B - $(CH_2\text{-}CHOOCR_1)_{m-x}$– em que R_1 representa um grupo alquila ramificado ou linear C_1-C_{15}, preferivelmente metil, propil, e/ou um grupo alquila ramificado C5 a 15, em que a ramificação é situada em qualquer ponto do radical de alquila, preferivelmente na posição 2 ou 3 da cadeia de alquila; preferivelmente escolhido a partir dos comonômeros de vinila C5-C15 preferidos, preferivelmente escolhidos entre pivalato, isopentanoato, isohexanoato, isononanoato, isodecanoato e/ou isotridecanoato e vantajosamente 2-etil hexanoato, neoalcanoatos, em particular neononanoato, neodecanoato e/ou neoundecanoato, com m variando de 2 a 105, preferivelmente variando de 16 a 71, e x variando de 0,2 a 105, preferivelmente de 1,6 a 71;

c) unidades da fórmula C: - $(CH_2\text{-}CHOH)_{x1}$ – em que x1 varia de 0 a 0,30x, preferivelmente x1=0;

d) unidades da fórmula D: - $(CH_2\text{-}CHOOCR_2)_{x2}$ – em que x2 varia de 0,70x a x, preferivelmente x2 = x, e R_2 representa um grupo alquila linear ou ramificado saturado ou insaturado C8-C24, preferivelmente C_{14}-C_{20} ou, ainda, C_{14} a C_{18} com $x = x_1 + x_2$.

2. USO COMO ADITIVO BIFUNCIONAL DE LUBRICIDADE E RESISTÊNCIA AO FRIO PARA COMPOSIÇÕES DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS DE AO

MENOS UM COPOLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pela percentagem em mols das unidades A e/ou A' no copolímero variar de 79 a 99% em mols, preferivelmente de 86,7 a 90,7% em mols; a percentagem em mols das unidades B no polímero varia de 0 a 19% em mols, preferivelmente de 4,6 a 12% em mols, a percentagem em mols das unidades C no polímero é próxima de 0 a 6,3% em mols e de maneira proveitosa igual a 0% em mols; a percentagem em mols das unidades D no polímero é de 0,1 a 21%, preferivelmente de 0,1 a 10%, mais preferencialmente de 0,93 a 8,6% de moles.

3. USO COMO ADITIVO BIFUNCIONAL DE LUBRICIDADE E RESISTÊNCIA AO FRIO PARA COMPOSIÇÕES DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS DE AO MENOS UM COPOLÍMERO, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, **CARACTERIZADO** por pelo menos um dos copolímeros encontrar-se na forma de uma solução concentrada em um destilado de hidrocarboneto, preferivelmente a uma concentração acima de 50% por peso, preferivelmente acima de 70% por peso ou preferivelmente acima de 80% por peso, preferivelmente de 60 a 80% por peso.

4. USO COMO ADITIVO BIFUNCIONAL DE LUBRICIDADE E RESISTÊNCIA AO FRIO PARA COMPOSIÇÕES DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS DE AO MENOS UM COPOLÍMERO, de acordo com uma das reivindicações de1 a 3, **CARACTERIZADO** pela composição líquida de hidrocarboneto ser um destilado de hidrocarboneto contendo de 0 a 5.000 ppm de enxofre e contém de 10 a 5.000 ppm de ao menos um copolímero, opcionalmente em uma mistura com outros aditivos tais como detergentes, dispersantes, desemulsificantes, agentes antiespuma, biocidas, aromatizantes, melhoradores de cetano, agentes anticorrosão, modificadores de atrito, melhoradores de lubricidade, combustão, ponto de turvação e ponto de fluidez, agentes antissedimentação, melhoradores de condutividade,

aditivos para resistência ao frio e lubrificantes.

5. USO COMO ADITIVO BIFUNCIONAL DE LUBRICIDADE E RESISTÊNCIA AO FRIO PARA COMPOSIÇÕES DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS DE AO MENOS UM COPOLÍMERO, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo destilado incluir ao menos um corte de hidrocarboneto oriundo do grupo constituído pelos destilados com um ponto de ebulição entre 150 e 450°C, uma temperatura de cristalização inicial (ICT) acima ou igual a -20°C, preferivelmente acima ou igual a -15°C, preferivelmente entre -15°C e +10°C, incluindo destilados da destilação direta, destilados da destilação a vácuo, destilados hidrotratados, destilados oriundos do craqueamento catalítico e/ou hidrocraqueamento de destilados a vácuo, destilados resultantes da conversão do tipo ARDS (dessulfurização de resíduos da atmosfera) e/ou de processos de *visbreaking* (redução da viscosidade), destilados oriundos do melhoramento dos cortes do processo de Fischer-Tropsch, destilados resultantes da conversão BTL (biomassa para líquido) da biomassa vegetal e/ou animal, empregados sozinhos ou em uma mistura, e ésteres de óleos vegetais e animais ou suas misturas.

6. USO COMO ADITIVO BIFUNCIONAL DE LUBRICIDADE E RESISTÊNCIA AO FRIO PARA COMPOSIÇÕES DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS DE AO MENOS UM COPOLÍMERO, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo destilado incluir um teor de n-parafina de C9 a C40 entre 1 e 40% por massa.

7. USO COMO ADITIVO BIFUNCIONAL DE LUBRICIDADE E RESISTÊNCIA AO FRIO PARA COMPOSIÇÕES DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS DE AO MENOS UM COPOLÍMERO, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 6 do referido copolímero, **CARACTERIZADO** como um aditivo para destilados para óleo diesel incluindo 0 a 500 ppm de enxofre.

8. USO COMO ADITIVO BIFUNCIONAL DE LUBRICIDADE E RESISTÊNCIA AO FRIO PARA COMPOSIÇÕES DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS DE AO MENOS UM COPOLÍMERO, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 5 do referido copolímero, **CARACTERIZADO** como um aditivo para destilados para óleo combustível de aquecimento incluindo de 0 a 5000 ppm de enxofre.

9. USO COMO ADITIVO BIFUNCIONAL DE LUBRICIDADE E RESISTÊNCIA AO FRIO PARA COMPOSIÇÕES DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS DE AO MENOS UM COPOLÍMERO, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 5 do referido copolímero, **CARACTERIZADO** como um aditivo para destilados para óleo combustível pesado.