

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 045 656

②1 N° d'enregistrement national : **15 63098**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 10 L 1/236 (2017.01), C 10 L 1/196, 10/04, 10/02**

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22.12.15.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.06.17 Bulletin 17/25.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *TOTAL MARKETING SERVICES —
FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *PREVOST JULIE.*

⑦3 Titulaire(s) : *TOTAL MARKETING SERVICES.*

⑦4 Mandataire(s) : *INNOVATION COMPETENCE
GROUP.*

⑤4 **ADDITIF DETERGENT POUR CARBURANT.**

⑤7 L'invention concerne l'utilisation d'un ou de plusieurs
copolymères comme additif détergent dans un carburant li-
quide de moteurs à combustion interne. Le copolymère
comprend au moins un motif répétitif comprenant une fonc-
tion ester d'alkyle ou alkyle ester et un motif répétitif compre-
nant un groupement nitrile.

FR 3 045 656 - A1



ADDITIF DETERGENT POUR CARBURANT

La présente invention concerne l'utilisation de copolymères à base de monomères comprenant une fonction ester, comme par exemple des (méth)acrylates ou des
5 alkyl esters oléfiniques, et de monomères comprenant une fonction nitrile, comme additifs détergents dans un carburant liquide de moteur à combustion interne.

ETAT DE L'ART ANTERIEUR

10 Les carburants liquides de moteurs à combustion interne contiennent des composants pouvant se dégrader au cours du fonctionnement du moteur. La problématique des dépôts dans les parties internes des moteurs à combustion est bien connue des motoristes. Il a été montré que la formation de ces dépôts a des
15 conséquences sur les performances du moteur et notamment a un impact négatif sur la consommation et les émissions de particules. Les progrès de la technologie des additifs de carburant ont permis de faire face à cette problématique. Des additifs dits détergents utilisés dans les carburants ont déjà été proposés pour maintenir la propreté du moteur en limitant les dépôts (en anglais effet « Keep-
20 clean ») ou en réduisant les dépôts déjà présents dans les parties internes du moteur à combustion (en anglais effet « clean-up »). On peut citer à titre d'exemple le document US4171959 qui décrit un additif détergent pour carburant essence contenant une fonction ammonium quaternaire. Le document WO2006135881 décrit un additif détergent contenant un sel d'ammonium quaternaire utilisé pour réduire ou nettoyer les dépôts notamment sur les
25 soupapes d'admission. Néanmoins, la technologie des moteurs évolue sans cesse et les exigences sur les carburants doivent évoluer pour faire face à ces avancées technologiques des moteurs à combustion. En particulier, les nouveaux systèmes d'injection directe essence ou Diesel exposent les injecteurs à des conditions plus sévères en pression et température ce qui favorise la formation de dépôts. En
30 outre, ces nouveaux systèmes d'injection présentent des géométries plus complexes pour optimiser la pulvérisation, notamment, des trous plus nombreux ayant des diamètres plus petits mais qui, en revanche, induisent une plus grande sensibilité aux dépôts. La présence de dépôts peut altérer les performances de la combustion notamment augmenter les émissions polluantes et les émissions de
35 particules. D'autres conséquences de la présence excessive de dépôts ont été

rapportées dans la littérature, telles que l'augmentation de la consommation de carburant et les problèmes de maniabilité.

5 La prévention et la réduction des dépôts dans ces nouveaux moteurs sont essentielles pour un fonctionnement optimal des moteurs d'aujourd'hui. Il existe donc un besoin de proposer des additifs détergents pour carburant favorisant un fonctionnement optimal des moteurs à combustion, notamment, pour les nouvelles technologies moteur.

10 Il existe également un besoin d'un additif détergent universel capable d'agir sur les dépôts quelque soit la technologie du moteur et/ou la nature du carburant.

OBJET DE L'INVENTION

15 L'invention concerne l'utilisation de copolymères comprenant une fonction ester, comme par exemple des (méth)acrylates ou des alkyl esters oléfiniques, notamment vinyliques, et de monomères fonctionnalisés par une fonction nitrile, comme additifs détergents dans un carburant liquide de moteur à combustion interne. Ces copolymères peuvent être mis en œuvre sous forme d'un concentré
20 d'additifs.

La demanderesse a découvert que certaines familles de copolymères, incluant les copolymères de l'invention, ont des propriétés remarquables comme additif détergent dans les carburants liquides de moteur à combustion interne. Les
25 copolymères selon l'invention utilisés dans ces carburants permettent de maintenir la propreté du moteur, en particulier, en évitant ou limitant la formation des dépôts (effet « Keep-clean ») et/ou en réduisant les dépôts déjà présents dans les parties internes du moteur à combustion (effet « clean-up »).

30 Les avantages associés à l'utilisation selon l'invention de tels copolymères sont :

- un fonctionnement optimal du moteur,
- une réduction de la consommation de carburant,
- une meilleure maniabilité du véhicule,
- des émissions de polluants réduites, et
- 35 - une économie due à moins d'entretien du moteur.

L'objet de la présente invention concerne, par conséquent l'utilisation d'un copolymère comme additif détergent dans un carburant liquide de moteur à combustion interne, ledit copolymère comprenant au moins un motif répétitif comprenant une fonction ester d'alkyle ou alkyl ester et un motif répétitif comprenant un groupement nitrile.

5

Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère est un copolymère à blocs comprenant au moins :

- un bloc **A** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés d'un monomère (méth)acrylate d'alkyle (m_a) et,
- un bloc **B** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés d'un monomère oléfinique (m_b) comprenant un groupement nitrile.

10

Selon un mode de réalisation encore préféré, le copolymère à blocs est obtenu par polymérisation séquencée, de préférence par polymérisation séquencée et contrôlée et, éventuellement suivie d'une ou plusieurs post-fonctionnalisations.

15

Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère est obtenu par copolymérisation d'au moins :

20

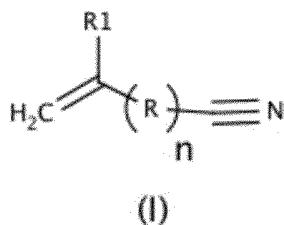
- un monomère (méth)acrylate d'alkyle (m_a) et,
- un monomère oléfinique (m_b) comprenant un groupement nitrile.

Selon un mode de réalisation préféré, le monomère (méth)acrylate d'alkyle (m_a) est choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C_1 à C_{34} .

25

Selon un mode de réalisation préféré, le monomère (m_b), comprenant au moins un groupement nitrile, répond à la formule (I) ci-dessous :

30



dans laquelle

35

n représente un entier choisi parmi 0 et 1,

R représente une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, comprenant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis parmi :

OH, NH₂, CN et/ou comprenant éventuellement un ou plusieurs groupements choisis parmi : un pont éther –O–, un pont amine –NH–, un pont imine –N=, un pont ester –COO–, un pont cétone –CO–, un pont amide –CONH–, un pont urée –NH–CO–NH–, un pont carbamate –O–CO–NH–.

5 R1 représente H ou CH₃.

Selon un mode de réalisation encore préféré, le monomère (m_b) est choisi parmi l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le cyanostyrène et le cyano- alpha-méthylstyrène, de préférence parmi l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

10

Selon un mode de réalisation encore plus avantageux, le copolymère est un copolymère à blocs comprenant au moins :

- un bloc **A** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés du monomère (méth)acrylate d'alkyle (m_a) et,

15

- un bloc **B₁** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés de l'acrylonitrile (m_b), du méthacrylonitrile, du cyanostyrène ou du cyano-alpha-méthylstyrène, de préférence de l'acrylonitrile ou du méthacrylonitrile.

20

Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère est mis en œuvre dans un concentré pour carburant comprenant un ou plusieurs copolymères tels que décrits ci-dessus, en mélange avec un liquide organique, ledit liquide organique étant inerte vis-à-vis du ou des copolymères et miscible audit carburant.

25

Selon un mode de réalisation préféré, l'invention est mise en œuvre dans une composition de carburant qui comprend :

(1) le carburant liquide de moteur à combustion interne et

(2) un ou plusieurs copolymères tels que décrits ci-dessus,

ledit carburant (1) étant issu d'une ou de plusieurs sources choisies parmi le groupe consistant en les sources minérales, animales, végétales et synthétiques

30

Selon un mode de réalisation encore préféré, la composition de carburant comprend au moins 5 ppm d'au moins un copolymère tel que défini ci-dessus.

35

Selon un mode de réalisation préféré, le carburant est choisi parmi les carburants hydrocarbonés et les carburants non essentiellement hydrocarbonés, seuls ou en mélange.

Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère est utilisé dans le carburant liquide pour maintenir la propreté et/ou nettoyer au moins une des parties internes dudit moteur à combustion interne.

5

Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère est utilisé dans le carburant liquide pour éviter et/ou réduire la formation de dépôts dans au moins une des parties internes dudit moteur et/ou réduire les dépôts existant dans au moins une des parties internes dudit moteur.

10

Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère est utilisé pour réduire la consommation de carburant du moteur à combustion interne.

Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère est utilisé pour limiter et/ou réduire et/ou éviter et/ou prévenir les émissions de polluants, en particulier, les émissions de particules du moteur à combustion interne.

15

Selon un mode de réalisation préféré, le moteur à combustion interne est un moteur à allumage commandé.

20

Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère est utilisé pour limiter et/ou réduire et/ou prévenir la formation de dépôts dans au moins une partie interne du moteur à allumage commandé choisie parmi le système d'admission du moteur, en particulier les soupapes d'admission, la chambre de combustion, le système d'injection de carburant, en particulier les injecteurs d'un système d'injection indirecte ou les injecteurs d'un système d'injection directe.

25

Selon un mode de réalisation préféré, le moteur à combustion interne est un moteur Diesel.

30

Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère est utilisé pour limiter et/ou réduire et/ou éviter et/ou prévenir la formation de dépôts dans le système d'injection du moteur Diesel, de préférence localisés sur une partie externe d'un injecteur dudit système d'injection, par exemple le nez de l'injecteur et/ou sur une partie interne d'un injecteur dudit système d'injection, par exemple à la surface d'une aiguille d'injecteur.

35

Selon un mode de réalisation encore préféré, le copolymère est utilisé pour limiter et/ou réduire et/ou éviter et/ou prévenir la formation de dépôts liés au phénomène de cokage et/ou les dépôts de type savon et/ou vernis.

5

Selon un mode de réalisation encore plus avantageux, le copolymère est utilisé pour limiter et/ou réduire et/ou éviter et/ou prévenir la perte de puissance due à la formation desdits dépôts dans les parties internes d'un moteur Diesel à injection directe, ladite perte de puissance étant déterminée selon la méthode d'essai moteur normée CEC F-98-08.

10

Selon un mode de réalisation encore plus avantageux, le copolymère est utilisé pour limiter et/ou réduire et/ou éviter et/ou prévenir la restriction du flux de carburant émis par l'injecteur du moteur Diesel à injection directe au cours de son fonctionnement, ladite restriction de flux étant déterminée selon la méthode d'essai moteur normée CEC F-23-1-01.

15

DESCRIPTION DETAILLEE

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre. Les modes particuliers de réalisation de l'invention sont donnés à titre d'exemples non limitatifs.

20

Selon l'invention le copolymère comprend au moins un motif répétitif comprenant une fonction ester d'alkyle ou alkyl ester et un motif répétitif comprenant au moins un groupement nitrile.

25

Par exemple, le motif répétitif comprenant une fonction ester d'alkyle peut dériver d'un monomère acrylate d'alkyle, méthacrylate d'alkyle. Par exemple, le motif répétitif comprenant une fonction alkyl ester peut dériver d'un monomère alkyl ester de vinyle ou alkyl ester de propène-2-yle.

30

De préférence, le motif répétitif comprenant une fonction ester d'alkyle dérive d'au moins un monomère choisi parmi les monomères acrylate d'alkyle et méthacrylate d'alkyle m_a .

35

Pour des raisons de simplification, dans la suite de la description le terme (méth)acrylate d'alkyle désigne un monomère choisi parmi les acrylates d'alkyle et les méthacrylates d'alkyle.

5 Le monomère m_a est, de préférence, choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C_1 à C_{34} , de préférence en C_4 à C_{30} , plus préférentiellement en C_6 à C_{24} , encore plus préférentiellement en C_8 à C_{22} . Le radical alkyle de l'acrylate ou du méthacrylate d'alkyle est linéaire, ramifié, cyclique ou acyclique, de préférence acyclique.

10

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle susceptibles d'être utilisés dans la fabrication du copolymère de l'invention, on peut citer, de façon non limitative : l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate de n-octyle, l'acrylate de n-décyle, le méthacrylate de n-décyle, l'acrylate de n-dodécyle, le méthacrylate de n-dodécyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate d'isooctyle, le méthacrylate d'isooctyle, l'acrylate d'isodécyle, le méthacrylate d'isodécyle.

15

Les monomères alkyl ester de vinyle répondent à la formule $R'CO-O-CH=CH_2$, dans laquelle R' représente un groupement alkyle linéaire, ramifié, cyclique ou acyclique, de préférence acyclique. De préférence R' est un alkyle linéaire en C_1 à C_{34} , de préférence en C_4 à C_{30} , plus préférentiellement en C_6 à C_{24} , encore plus préférentiellement en C_8 à C_{22} .

20

Parmi les monomères alkyle ester de vinyle, on peut citer par exemple le vinyl octanoate, le vinyl décanoate, le vinyl dodécanoate, le vinyl tétradécanoate, le vinyl hexadécanoate, le vinyl octodécanoate, le vinyl docosanoate.

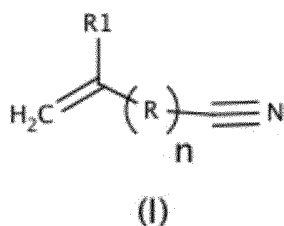
25

De préférence, le motif répétitif comprenant un groupement nitrile dérive d'au moins un monomère oléfinique m_b comprenant au moins un groupement nitrile.

30

De préférence, le monomère oléfinique m_b comprenant au moins un groupement nitrile répond à la formule (I) ci-dessous :

35



5

dans laquelle :

n représente un entier choisi parmi 0 et 1,

R représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, ramifiée, ou cyclique, saturée ou
 10 insaturée, comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, comprenant éventuellement
 un ou plusieurs substituants choisis parmi : OH, NH₂, CN et/ou comprenant
 éventuellement un ou plusieurs groupements choisis parmi : un pont éther -O-, un
 pont amine -NH-, un pont imine -N=, un pont ester -COO-, un pont cétone -CO-,
 un pont amide -CONH-, un pont urée -NH-CO-NH-, un pont carbamate -O-CO-
 15 NH-,

R1 représente H ou CH₃.

On entend par chaîne hydrocarbonée, une chaîne constituée exclusivement
 d'atomes de carbone et d'hydrogène, ladite chaîne pouvant être linéaire ou
 20 ramifiée, cyclique, polycyclique ou acyclique, saturée ou insaturée, et
 éventuellement aromatique ou polyaromatique. Une chaîne hydrocarbonée peut
 comprendre une partie linéaire ou ramifiée et une partie cyclique. Elle peut
 comprendre une partie aliphatique et une partie aromatique. On inclut également
 dans la définition de R les groupements hétérocycliques, saturés ou insaturés,
 25 comprenant une partie alkyle et au moins un pont éther -O- ou un pont amine -
 NH-, un pont imine -N=, un pont ester -COO-, un pont cétone -CO-, un pont
 amide -CONH-, un pont urée -NH-CO-NH-, un pont carbamate -O-CO-NH-.

De préférence, R est choisi parmi les chaînes alkyle en C1-C6, linéaires ou
 30 ramifiées.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, n représente 0 et le composé
 de formule (I) est l'acrylonitrile : CH₂=CH-CN ou le méthacrylonitrile CH₂=C(CH₃)-
 CN.

35

Selon un autre mode de réalisation préféré, R est choisi parmi les cycles

aromatiques en C1-C10 éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi : OH, NH₂, CN.

5 Selon une variante préférée de ce mode de réalisation, n représente 1, R est un groupement phényle et le composé de formule (I) est le cyanostyrène, le groupement nitrile étant en position ortho, méta ou para, de préférence en para.

10 Le copolymère peut être préparé selon tout procédé connu de polymérisation. Les différentes techniques et conditions de polymérisation sont largement décrites dans la littérature et relèvent des connaissances générales de l'homme de l'art.

15 Il est entendu que l'on ne sortirait pas de l'invention si l'on obtenait le copolymère selon l'invention à partir de monomères différents de m_a et m_b, dans la mesure où le copolymère final correspond à celui de l'invention c'est-à-dire un polymère obtenu par copolymérisation d'au moins m_a et m_b. Par exemple, on ne sortirait pas de l'invention, si on obtenait le copolymère par copolymérisation de monomères différents de m_a et m_b suivie d'une post-fonctionnalisation.

20 Par exemple, les unités dérivant d'un monomère (méth)acrylate d'alkyle m_a peuvent être obtenues à partir d'un fragment poly(méth)acrylate de méthyle, par réaction de transestérification à l'aide d'un alcool de longueur de chaîne choisie pour former le groupement alkyle attendu.

25 Par exemple, le motif répétitif comprenant un groupement nitrile peut être obtenu à partir d'un fragment polyvinylique fonctionnalisé par un groupement précurseur du groupement nitrile, comme par exemple un aldéhyde ou un acide carboxylique. De telles réactions de conversion sont bien connues de l'homme du métier.

30 Le copolymère peut être un copolymère statistique ou un copolymère à blocs.

De préférence, le copolymère est un copolymère à blocs comprenant au moins :

- un bloc **A** consistant en une chaîne de motifs répétitifs comprenant une fonction ester d'alkyle,
- et
- 35 - un bloc **B** consistant en une chaîne de motifs répétitifs comprenant au moins un groupement nitrile.

De préférence, le copolymère est un copolymère à blocs comprenant au moins :

- un bloc **A** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés du monomère m_a et,

5 - un bloc **B** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés du monomère m_b .

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs est obtenu par copolymérisation d'au moins le monomère (méth)acrylate d'alkyle m_a et d'au
10 moins le monomère à fonction nitrile m_b .

Le copolymère à blocs peut être obtenu par polymérisation séquencée, de préférence par polymérisation séquencée et contrôlée et, éventuellement suivie d'une ou plusieurs post-fonctionnalisations.

15

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs décrit ci-dessus est obtenu par polymérisation séquencée et contrôlée. La polymérisation est, avantageusement, choisie parmi la polymérisation radicalaire contrôlée ; par exemple, par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP en anglais « Atom Transfer Radical Polymerization ») ; la polymérisation radicalaire par le nitroxyde (NMP en anglais « Nitroxide-mediated polymerization ») ; les procédés de transfert dégénératif (en anglais « degenerative transfer processes ») tels que la polymérisation par transfert d'iode dégénérative (en anglais « ITRP- iodine transfer radical polymerization ») ou la polymérisation radicalaire par transfert de
20 chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT en anglais « Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer ») ; les polymérisations dérivées de l'ATRP telles que les polymérisations utilisant des initiateurs pour la régénération continue de l'activateur (ICAR en anglais « Initiators for continuous activator regeneration ») ou utilisant des activateurs régénérés par transfert d'électron
25 (ARGET en anglais « activators regenerated by electron transfer »).

30

On citera, à titre d'exemple, la publication « Macromolecular Engineering by atom transfer radical polymerization », JACS, 136, 6513-6533 (2014) qui décrit un procédé de polymérisation séquencée et contrôlée pour former des copolymères à
35 blocs.

La polymérisation séquencée et contrôlée est typiquement réalisée dans un solvant, sous atmosphère inerte, à une température de réaction allant en général de 0 à 200°C, de préférence de 50°C à 130°C. Le solvant peut être choisi parmi les solvants polaires, en particulier les éthers comme l'anisole (méthoxybenzène) ou le tétrahydrofurane ou les solvants apolaires, en particulier, les paraffines, les cycloparaffines, les aromatiques et les alkylaromatiques ayant de 1 à 19 atomes de carbone, par exemple, le benzène, le toluène, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le n-butène, le n-hexane, le n-heptane et similaire.

Pour la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP), la réaction est généralement réalisée sous vide en présence d'un amorceur, d'un ligand et d'un catalyseur. A titre d'exemple de ligand, on peut citer la N,N,N',N'',N''-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA), la 1,1,4,7,10,10-hexaméthyl-triéthylène-tétramine (HMTETA), la 2,2'-Bipyridine (BPY) et la Tris(2-pyridylmethyl)amine (TPMA). A titre d'exemple de catalyseur, on peut citer : CuX, CuX₂, avec X=Cl, Br et les complexes à base de ruthénium Ru²⁺/Ru³⁺.

La polymérisation ATRP est, de préférence, réalisée dans un solvant choisi parmi les solvants polaires.

Selon la technique de polymérisation séquencée et contrôlée, il peut également être envisagé de travailler sous pression.

Selon un mode de réalisation particulier, les nombres d'équivalents de monomère m_a du bloc **A** et de monomère m_b du bloc **B** mis en réaction lors de la réaction de polymérisation sont identiques ou différents et, indépendamment, vont de 2 à 40, de préférence de 3 à 30, plus préférentiellement de 4 à 20, encore plus préférentiellement de 5 à 10. On entend par nombre d'équivalents, le rapport entre les quantités de matière (en moles) des monomères m_a du bloc **A** et des monomères m_b du bloc **B**, mis en œuvre dans la réaction de polymérisation.

Le nombre d'équivalents de monomère m_a du bloc **A** est, avantageusement, supérieur ou égal à celui du monomère m_b du bloc **B**. En outre, la masse molaire en poids M_w du bloc **A** ou du bloc **B** est, de préférence, inférieure ou égale à 15 000 g.mol.⁻¹, plus préférentiellement inférieure ou égale à 10 000 g.mol.⁻¹.

Le copolymère à blocs comprend avantageusement au moins une séquence de blocs **AB**, **ABA** ou **BAB** où lesdits blocs **A** et **B** s'enchainent sans présence de bloc intermédiaire de nature chimique différente.

5 D'autres blocs peuvent éventuellement être présents dans le copolymère à blocs décrit précédemment dans la mesure où ces blocs ne changent pas fondamentalement le caractère du copolymère à blocs. On privilégiera néanmoins les copolymères à blocs contenant uniquement des blocs **A** et **B**.

10 De préférence, les blocs **A** et **B** représentent au moins 70% en masse de la masse totale des monomères mis en œuvre dans la réaction de polymérisation, de préférence au moins 90% en masse, avantageusement au moins 95% en masse, encore mieux, au moins 99% en masse.

15 Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs est un copolymère diséquencé.

Selon un autre mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs est un copolymère triséquencé à blocs alternés comprenant deux blocs **A** et un bloc **B** (**ABA**) ou comprenant deux blocs **B** et un bloc **A** (**BAB**).

20

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs comprend également une chaîne terminale **I** consistant en une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire, ramifiée ou cyclique, en C_1 à C_{32} , de préférence en C_4 à C_{24} , plus préférentiellement en C_{10} à C_{24} .

25

On entend par chaîne hydrocarbonée cyclique, une chaîne hydrocarbonée dont au moins une partie est cyclique, notamment aromatique. Cette définition n'exclut pas les chaînes hydrocarbonées comprenant à la fois une partie acyclique et une

30 partie cyclique.

La chaîne terminale **I** peut comprendre une chaîne hydrocarbonée aromatique, par exemple benzénique et/ou une chaîne hydrocarbonée, saturée et acyclique, linéaire ou ramifiée, en particulier une chaîne alkyle.

35

La chaîne terminale **I** est, de préférence, choisie parmi les chaînes alkyles, de

préférence linéaires, plus préférentiellement les chaînes alkyles d'au moins 4 atomes de carbone, encore plus préférentiellement d'au moins 12 atomes de carbone.

5 Pour la polymérisation ATRP, la chaîne terminale I est située en position terminale du copolymère à blocs. Elle peut être introduite dans le copolymère à blocs grâce à l'amorceur de polymérisation. Ainsi, la chaîne terminale I peut, avantageusement, constituer au moins une partie de l'amorceur de polymérisation et est positionnée au sein de l'amorceur de polymérisation afin de permettre
10 d'introduire, lors de la première étape d'amorçage de la polymérisation, la chaîne terminale I en position terminale du copolymère à blocs.

L'amorceur de polymérisation est, par exemple, choisi parmi les amorceurs de radicaux libres mis en œuvre dans le procédé de polymérisation ATRP. Ces
15 amorceurs de radicaux libres bien connus de l'homme du métier sont notamment décrits dans l'article « Atom Transfer Radical Polymerization : current status and future perspectives, *Macromolecules*, 45, 4015-4039, 2012 ».

L'amorceur de polymérisation est, par exemple, choisi parmi les esters d'alkyle d'acide carboxylique substitué par un halogénure, de préférence, un brome en
20 position alpha, par exemple, le 2-bromopropionate d'éthyle, le α -bromoisobutyrate d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle, le α -bromophénylacétate d'éthyle et le chloroéthylbenzène. Ainsi, par exemple, le 2-bromopropionate d'éthyle pourra permettre d'introduire dans le copolymère la chaîne terminale I sous forme d'une
25 chaîne alkyle en C₂ et le bromure de benzyle sous forme d'un groupement benzyle.

Pour la polymérisation RAFT, l'agent de transfert peut classiquement être éliminé du copolymère en fin de polymérisation selon tout procédé connu.

30 Selon un mode de réalisation particulier, la chaîne terminale I peut être obtenue par les méthodes décrites dans l'article de Moad, G. and co., *Australian Journal of Chemistry*, 2012, 65, 985-1076. La chaîne terminale I peut, par exemple, être introduite par aminolyse lorsque l'on utilise un agent de transfert. On peut citer à
35 titre d'exemple, les agents de transfert de type thiocarbonylthio, dithiocarbonate, xanthate, dithiocarbamate et trithiocarbonate, par exemple le S,S-bis(α,α' -

diméthyl- α '-acide acétique) trithiocarbonate (BDMAT) ou le 2-cyano-2-propyl benzodithioate.

5 Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs est un copolymère diséquenté (encore appelé diblocs). La structure copolymère à blocs peut être du type **IAB** ou **IBA**, avantageusement **IAB**. La chaîne terminale **I** peut être directement liée au bloc **A** ou **B** selon la structure respectivement **IAB** ou **IBA** ou, être reliée par l'intermédiaire d'un groupement de liaison, par exemple, une fonction ester, amide, amine ou éther. Le groupement de liaison forme alors un
10 pont entre la chaîne terminale **I** et le bloc **A** ou **B**.

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs peut également être fonctionnalisé en bout de chaîne selon tout procédé connu, notamment par hydrolyse, aminolyse et/ou substitution nucléophile.

15 On entend par aminolyse, toute réaction chimique dans laquelle une molécule est scindée en deux parties par réaction d'une molécule d'ammoniac ou d'une amine. Un exemple général d'aminolyse consiste à remplacer un halogène d'un groupement alkyle par réaction avec une amine, avec élimination d'halogénure d'hydrogène. L'aminolyse peut être utilisée, par exemple, pour une polymérisation
20 ATRP qui produit un copolymère ayant un halogénure en position terminale ou pour une polymérisation RAFT pour éliminer la liaison thio, dithio ou trithio introduite dans le copolymère par l'agent de transfert RAFT.

25 On peut ainsi introduire une chaîne terminale **I'** par post-fonctionnalisation du copolymère à blocs obtenu par polymérisation séquentée et contrôlée des monomères m_a et m_b décrite ci-dessus.

30 La chaîne terminale **I'** comprend, avantageusement, une chaîne hydrocarbonée, linéaire, ramifiée ou cyclique, en C_1 à C_{32} , de préférence en C_1 à C_{24} , plus préférentiellement C_1 à C_{10} , encore plus préférentiellement un groupement alkyle, éventuellement substituée par un ou plusieurs groupements contenant au moins un hétéroatome choisi parmi N et O, de préférence N.

35 Pour une polymérisation ATRP utilisant un halogénure métallique comme catalyseur, cette fonctionnalisation peut, par exemple, être réalisée en traitant le

copolymère **IAB** ou **IBA** obtenu par ATRP avec une alkylamine primaire en C_1 à C_{32} ou un alcool en C_1 à C_{32} dans des conditions douces pour ne pas modifier les fonctions présentes sur les blocs **A**, **B** et **I**.

- 5 Selon un mode de réalisation préféré, le monomère m_b est choisi parmi l'acrylonitrile et le cyanostyrène, de préférence l'acrylonitrile.

Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère à blocs est tel que décrit ci-dessus et le bloc **B** est un bloc **B₁** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés du monomère acrylonitrile.

10

Le copolymère à blocs comprend, en particulier, au moins une séquence de blocs **AB₁**, **AB₁A** ou **B₁AB₁** où les blocs **A** et **B₁** s'enchainent sans présence de bloc intermédiaire de nature chimique différente.

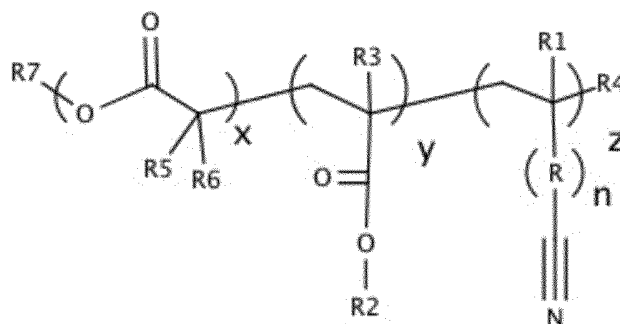
15

Le copolymère à blocs comprend, en particulier, au moins une séquence de blocs **AB₁**, **AB₁A** ou **B₁AB₁** où les blocs **A** et **B₁** s'enchainent sans présence de bloc intermédiaire de nature chimique différente.

- 20 Selon une variante, **B₁** consiste en une chaîne de motifs structuraux dérivés du monomère cyanostyrène, le groupement nitrile étant en position ortho, méta ou para, de préférence en para.

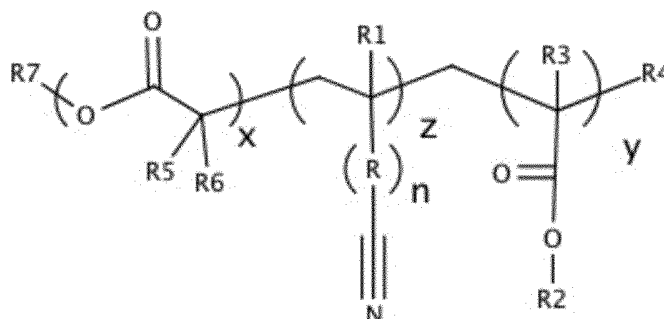
Selon un mode de réalisation particulier préféré, le copolymère à blocs est représenté par la formule (IIa) suivante ou par la formule (IIb) suivante :

25



(IIa)

5



10

(IIb)

dans lesquelles

R , R_1 et n sont tels que définis ci-dessus dans la formule (I),

15

$x = 0$ ou 1 ,

y est un entier allant de 2 à 40, de préférence de 3 à 30, plus préférentiellement de 4 à 20, encore plus préférentiellement de 5 à 10,

z est un entier allant de 2 à 40, de préférence de 3 à 30, plus préférentiellement de 4 à 20, encore plus préférentiellement de 5 à 10,

20

R_2 est choisi parmi les groupements alkyles, linéaires, ramifiés ou cycliques, de préférence acycliques, en C_1 à C_{34} , de préférence en C_4 à C_{30} , plus préférentiellement en C_6 à C_{24} , encore plus préférentiellement en C_8 à C_{22} ,

R_3 est choisi parmi l'hydrogène et le groupement méthyle,

R_4 est choisi parmi le groupe constitué par :

25

- l'hydrogène ;

- OH ;

- les halogènes, de préférence le brome ; et,

- les chaînes hydrocarbonées, saturées ou insaturées, linéaires, ramifiées ou cycliques, en C_1 à C_{32} , de préférence en C_1 à C_{24} , plus préférentiellement en C_1 à C_{10} , de préférence les groupements alkyles, lesdites chaînes hydrocarbonées étant éventuellement substituées par un ou plusieurs groupements contenant au moins un hétéroatome choisi parmi N et O,

30

R_5 et R_6 sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par l'hydrogène et les groupements alkyles en C_1 à C_{10} , de préférence les alkyles en C_1 à C_4 , linéaires ou ramifiés, encore plus préférentiellement le groupement méthyle,

35

R₇ est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées, de préférence les groupements alkyles, cycliques ou acycliques, saturées ou insaturées, linéaires ou ramifiées, en C₁ à C₃₂, de préférence en C₄ à C₂₄, plus préférentiellement en C₁₀ à C₂₄, et les groupements issus d'un agent de transfert de polymérisation radicalaire par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT en anglais « Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer), étant entendu que si R₇ est un groupement issu d'un agent de transfert alors x=0.

Les agents de transfert de type RAFT sont bien connus de l'homme de l'art. Une grande diversité d'agents de transfert de type RAFT sont disponibles ou bien assez aisément synthétisables. On peut citer à titre d'exemple, les agents de transfert de type thiocarbonylthio, dithiocarbonate, xanthate, dithiocarbamate et trithiocarbonate, par exemple le S,S-bis(α,α' -diméthyl- α'' -acide acétique) trithiocarbonate (BDMAT) ou le 2-cyano-2-propyl benzodithioate.

Dans les formules (IIa) et (IIb), le bloc **A** correspond au motif répété y fois et le bloc **B** au motif répété z fois. En outre, le groupement R₇ peut être constitué de la chaîne terminale I telle que décrite ci-dessus et/ou le groupement R₄ peut être constitué de la chaîne terminale I' telle que décrite ci-dessus.

Le copolymère décrit ci-dessus est particulièrement avantageux quand il est utilisé, seul ou en mélange, comme additif détergent dans un carburant liquide de moteur à combustion interne.

En particulier, le copolymère à blocs décrit ci-dessus présente des propriétés remarquables en tant qu'additif détergent dans un carburant liquide de moteur à combustion interne.

On entend par additif détergent pour carburant liquide, un additif qui est incorporé en faible quantité dans le carburant liquide et produit un effet sur la propreté dudit moteur comparativement audit carburant liquide non spécialement additivé.

Le carburant liquide est avantageusement issu d'une ou de plusieurs sources choisies parmi le groupe consistant en les sources minérales, animales, végétales et synthétiques. On choisira, de préférence, le pétrole comme source minérale.

Le carburant liquide est, de préférence, choisi parmi les carburants hydrocarbonés et les carburants non essentiellement hydrocarbonés, seuls ou en mélange.

5 Les carburants hydrocarbonés comprennent notamment des distillats moyens de température d'ébullition comprise entre 100 et 500°C ou les distillats plus légers ayant une température d'ébullition dans la gamme des essences. Ces distillats peuvent par exemple être choisis parmi les distillats obtenus par distillation directe d'hydrocarbures bruts, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, les distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS (en anglais « atmosphérique résidu desulfuration ») et/ou de viscoréduction, les distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch. Les carburants hydrocarbonés sont typiquement les essences et les gazoles (également appelé carburant Diesel).

15 Les essences comprennent, en particulier, toutes compositions de carburant pour moteur essence disponibles dans le commerce. On peut citer à titre d'exemple représentatif, les essences répondant à la norme NF EN 228. Les essences ont généralement des indices d'octane suffisamment élevés pour éviter le phénomène de cliquetis. Typiquement, les carburants de type essence commercialisés en Europe, conformes à la norme NF EN 228 ont un indice d'octane moteur (MON en anglais « Motor Octane Number ») supérieur à 85 et un indice d'octane recherche (RON en anglais « Research Octane Number ») d'un minimum de 95. Les carburants de type essence ont, généralement, un RON compris entre 90 et 100 et un MON compris entre 80 et 90, les RON et MON étant mesurés selon la norme ASTM D 2699-86 ou D 2700-86.

20 Les gazoles (carburants Diesel) comprennent, en particulier, toutes compositions de carburant pour moteur Diesel disponibles dans le commerce. On peut citer, à titre d'exemple représentatif, les gazoles répondant à la norme NF EN 590.

30 Les carburants non essentiellement hydrocarbonés comprennent notamment les carburants oxygénés, par exemple les distillats résultant de la conversion BTL (en anglais « biomass to liquid ») de la biomasse végétale et/ou animale, pris seuls ou en combinaison ; les biocarburants, par exemple les huiles et/ou esters d'huiles végétales et/ou animales ; les biodiesel d'origine animale et/ou végétale et les

bioéthanol.

Les mélanges de carburant hydrocarboné et de carburant non essentiellement hydrocarbonés sont typiquement les gazoles de type B_x ou les essences de type E_x.

On entend par gazole de type B_x pour moteur Diesel, un carburant gazole qui contient x% (v/v) d'esters d'huiles végétales ou animale (y compris huiles de cuisson usagées) transformés par un procédé chimique appelé transestérification, obtenu en faisant réagir cette huile avec un alcool afin d'obtenir des esters d'acide gras (EAG). Avec le méthanol et l'éthanol, on obtient, respectivement, des esters méthyliques d'acides gras (EMAG) et des esters éthyliques d'acides gras (EEAG). La lettre "B" suivie par un nombre indique le pourcentage d'EAG contenu dans le gazole. Ainsi, un B99 contient 99% de EAG et 1% de distillats moyens d'origine fossile (source minérale), le B20, 20% de EAG et 80% de distillats moyens d'origine fossile etc.... On distingue donc les gazoles de type B₀ qui ne contiennent pas de composés oxygénés, des gazoles de type B_x qui contiennent x% (v/v) d'esters d'huiles végétales ou d'acides gras, le plus souvent esters méthyliques (EMHV ou EMAG). Lorsque l'EAG est utilisé seul dans les moteurs, on désigne le carburant par le terme B100.

On entend par essence de type E_x pour moteur essence, un carburant essence qui contient x% (v/v) d'oxygénés, généralement de l'éthanol, du bioéthanol et/ou l'éthyl-tertio-butyl-éther (ETBE)

La teneur en soufre du carburant liquide est, de préférence, inférieure ou égale à 5000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 500 ppm, et plus préférentiellement inférieure ou égale à 50 ppm, voire même inférieure ou égale à 10 ppm et avantageusement sans soufre.

Le copolymère décrit ci-dessus est utilisé comme additif détergent dans le carburant liquide à une teneur, avantageusement d'au moins 10 ppm, de préférence d'au moins 50 ppm, plus préférentiellement à une teneur allant de 10 à 5 000 ppm, encore plus préférentiellement de 10 à 1 000 ppm.

Selon un mode de réalisation particulier, l'utilisation d'un copolymère tel que décrit

précédemment dans le carburant liquide permet de maintenir la propreté d'au moins une des parties internes du moteur à combustion interne et/ou de nettoyer au moins une des parties internes du moteur à combustion interne.

5 L'utilisation du copolymère dans le carburant liquide permet, en particulier, de limiter ou éviter la formation de dépôts dans au moins une des parties internes dudit moteur (effet « keep-clean » en anglais) et/ou réduire les dépôts existant dans au moins une des parties internes dudit moteur (effet « clean-up » en anglais).

10

Ainsi, l'utilisation du copolymère dans le carburant liquide permet d'observer un effet de limitation ou de prévention de la formation de dépôts dans au moins une des parties internes dudit moteur ou un effet de réduction des dépôts existant dans au moins une des parties internes dudit moteur, comparativement au carburant liquide non spécialement additivé.

15

Avantageusement, l'utilisation du copolymère dans le carburant liquide permet d'observer à la fois les deux effets, limitation (ou empêchement) et réduction de dépôts (effets « keep-clean » et « clean-up »).

20

On distingue les dépôts en fonction du type de moteur à combustion interne et de la localisation des dépôts dans les parties internes dudit moteur.

25

Selon un mode de réalisation particulier, le moteur à combustion interne est un moteur à allumage commandé, de préférence à injection directe (DISI en anglais «Direct Injection Spark Ignition engine»). Les dépôts visés sont localisés dans au moins une des parties internes dudit moteur à allumage commandé. La partie interne du moteur à allumage commandé maintenue propre (keep-clean) et/ou nettoyée (clean-up) est, avantageusement, choisie parmi le système d'admission du moteur, en particulier les soupapes d'admission (IVD en anglais «Intake Valve Deposit»), la chambre de combustion (CCD en anglais «Combustion Chamber Deposit» ou TCD en anglais «Total Chamber Deposit») et le système d'injection de carburant, en particulier les injecteurs d'un système d'injection indirecte (PFI en anglais «Port Fuel Injector») ou les injecteurs d'un système d'injection directe (DISI).

35

Selon un autre mode de réalisation particulier, le moteur à combustion interne est un moteur Diesel, de préférence un moteur Diesel à injection directe, en particulier un moteur Diesel à système d'injection Common-Rail (CRDI en anglais «Common Rail Direct Injection»). Les dépôts visés sont localisés dans au moins une des parties internes dudit moteur Diesel.

Avantageusement, les dépôts visés sont localisés dans le système d'injection du moteur Diesel, de préférence, localisés sur une partie externe d'un injecteur dudit système d'injection, par exemple le nez de l'injecteur et/ou sur une partie interne d'un injecteur dudit système d'injection (IDID en anglais «Internal Diesel Injector Deposits»), par exemple à la surface d'une aiguille d'injecteur.

Les dépôts peuvent être constitués de dépôts liés au phénomène de cokage («coking » en anglais) et/ou des dépôts de type savon et/ou vernis (en anglais «lacquering»).

Le copolymère tel que décrit précédemment peut, avantageusement, être utilisé dans le carburant liquide pour réduire et/ou prévenir et/ou éviter la perte de puissance due à la formation des dépôts dans les parties internes d'un moteur Diesel à injection directe, ladite perte de puissance étant déterminée selon la méthode d'essai moteur normée CEC F-98-08.

Le copolymère tel que décrit précédemment peut, avantageusement, être utilisé dans le carburant liquide pour réduire et/ou prévenir et/ou éviter la restriction du flux de carburant émis par l'injecteur d'un moteur Diesel à injection directe au cours de son fonctionnement, ladite restriction de flux étant déterminée selon la méthode d'essai moteur normée CEC F-23-1-01.

L'utilisation du copolymère tel que décrit ci-dessus permet, avantageusement, d'obtenir un effet de limitation ou de prévention de la formation de dépôts dans au moins une des parties internes dudit moteur ou un effet de réduction des dépôts existant dans au moins une des parties internes dudit moteur, sur au moins un type de dépôts décrits précédemment.

Selon un mode de réalisation particulier, l'utilisation du copolymère décrit ci-dessus permet également de réduire la consommation de carburant du moteur à combustion interne.

5 Selon un autre mode de réalisation particulier, l'utilisation du copolymère décrit ci-dessus permet également de réduire les émissions de polluants, en particulier, les émissions de particules du moteur à combustion interne.

Avantageusement, l'utilisation du copolymère permet de réduire à la fois la
10 consommation de carburant et les émissions de polluants.

Le copolymère décrit ci-dessus peut être utilisé seul, sous forme d'un mélange d'au moins deux desdits copolymères ou sous forme d'un concentré.

15 Le copolymère peut être ajouté dans le carburant liquide au sein d'une raffinerie et/ou être incorporé en aval de la raffinerie et/ou éventuellement, en mélange avec d'autres additifs sous forme d'un concentré d'additifs, encore appelé selon l'usage « package d'additifs ».

20 Le copolymère décrit ci-dessus peut être utilisé en mélange dans un liquide organique sous forme d'un concentré.

Selon un mode de réalisation particulier, un concentré pour carburant comprend un ou plusieurs copolymères tels que décrits ci-dessus, en mélange avec un
25 liquide organique.

Le liquide organique est inerte vis-à-vis du copolymère décrit ci-dessus et miscible dans le carburant liquide décrit précédemment. On entend par miscible, le fait que le copolymère et le liquide organique forment une solution ou une dispersion de
30 manière à faciliter le mélange du copolymère dans les carburants liquides selon les procédés classiques d'additivation des carburants.

Le liquide organique est, avantageusement, choisi parmi les solvants hydrocarbonés aromatiques tels que le solvant commercialisé sous le nom
35 « SOLVESSO », les alcools, les éthers et autres composés oxygénés et les solvants paraffiniques tels que l'hexane, le pentane ou les isoparaffines, seuls ou

en mélange.

Le concentré peut, avantageusement, comprendre de 5 à 99% massique, de préférence de 10 à 80%, plus préférentiellement de 25 à 70% de copolymère(s) tel que décrit précédemment.

Le concentré peut, typiquement, comprendre de 1 à 95% massique, de préférence de 10 à 70%, plus préférentiellement de 25 à 60% de liquide organique, le reste correspondant au copolymère défini précédemment, étant entendu que le concentré peut comprendre un ou plusieurs copolymères tels que décrits ci-dessus.

De façon générale, la solubilité du copolymère dans les liquides organiques et les carburants liquides décrits précédemment dépendra notamment des masses molaires moyennes en poids et en nombre, respectivement M_w et M_n du copolymère. On choisira les masses molaires moyennes M_w et M_n du copolymère de manière à ce que le copolymère soit soluble dans le carburant liquide et/ou le liquide organique du concentré pour lesquels il est destiné.

Les masses molaires moyennes M_w et M_n du copolymère peuvent également avoir une influence sur l'efficacité de ce copolymère comme additif détergent. On choisira donc les masses molaires moyennes M_w et M_n de manière à optimiser l'effet du copolymère, notamment l'effet de détergence (propreté moteur) dans les carburants liquides décrits ci-dessus.

L'optimisation des masses molaires moyennes M_w et M_n peut être effectuée par des essais de routine accessibles à l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère a, avantageusement, une masse molaire moyenne en poids (M_w) allant de 500 à 30 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, de préférence de 1000 à 10 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, plus préférentiellement inférieure ou égale à 4000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et/ou une masse molaire moyenne en nombre (M_n) allant de 500 à 15 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, de préférence de 1000 à 10 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, plus préférentiellement inférieure ou égale à 4000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les masses molaires moyennes en nombre et en poids sont mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC en anglais « Size Exclusion Chromatography»). Les conditions opératoires de la SEC,

notamment, le choix du solvant seront choisies en fonction des fonctions chimiques présentes au sein du copolymère.

5 Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère est utilisé sous forme d'un concentré d'additifs en association avec au moins un autre additif pour carburant de moteur à combustion interne différent du copolymère décrit précédemment.

10 Le concentré d'additifs peut, typiquement, comprendre un ou plusieurs autres additifs choisis parmi des additifs détergents différents du copolymère décrit ci-dessus, par exemple parmi les agents anti-corrosion, les dispersants, les désémulsifiants, les agents anti-mousse, les biocides, les réodorants, les additifs procétane, les modificateurs de friction, les additifs de lubrification ou additifs d'onctuosité, les agents d'aide à la combustion (promoteurs catalytiques de combustion et de suie), les agents améliorant le point de trouble, le point
15 d'écoulement, la TLF (« Température limite de filtrabilité »), les agents anti-sédimentation, les agents anti-usure et les agents modifiant la conductivité.

Parmi ces additifs, on peut citer en particulier :

20 a) les additifs procétane, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les nitrates d'alkyle, de préférence le nitrate de 2-éthyl hexyle, les peroxydes d'aryle, de préférence le peroxyde de benzyle, et les peroxydes d'alkyle, de préférence le peroxyde de ter-butyle;

25 b) les additifs anti-mousse, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, et les amides d'acides gras issus d'huiles végétales ou animales. Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP861882, EP663000, EP736590 ;

30 c) Les additifs fluidifiant à froid (CFI en anglais « Cold Flow Improver ») choisis parmi les copolymères d'éthylène et d'ester insaturé, tels que copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA), éthylène/propionate de vinyle (EVP), éthylène/éthanoate de vinyle (EVE), éthylène/méthacrylate de méthyle (EMMA), et éthylène/fumarate d'alkyle décrits, par exemple, dans les documents US3048479, US3627838, US3790359, US3961961 et EP261957 ;

35 d) les additifs de lubrification ou agents anti-usure, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, notamment le monooléate de glycérol, et les dérivés d'acides carboxyliques mono- et polycycliques. Des exemples de tels additifs sont

donnés dans les documents suivants: EP680506, EP860494, WO98/04656, EP915944, FR2772783, FR2772784 ;

5 e) les additifs de point de trouble, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les terpolymères oléfine à chaîne longue/ester (méth)acrylique /maléimide, et les polymères d'esters d'acides fumarique /maléique. Des exemples de tels additifs sont donnés dans FR2528051, FR2528051, FR2528423, EP112195, EP172758, EP271385, EP291367 ;

10 f) les additifs détergents notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les succinimides, les polyétheramines et les sels d'ammonium quaternaire; par exemple ceux décrits dans les documents US4171959 et WO2006135881 ;

15 g) les additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid choisis dans le groupe constitué par les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle tels que décrits dans EP573490.

Ces autres additifs sont en général ajoutés en quantité allant de 100 ppm à 1 000 ppm (chacun).

20 Le rapport molaire et/ou massique entre le monomère m_b et le monomère m_a et/ou entre le bloc **A** et **B** ou **B₁** dans le copolymère décrit ci-dessus sera choisi de manière à ce que le copolymère à blocs soit soluble dans le carburant et/ou le liquide organique du concentré pour lesquels il est destiné. De même, ce rapport pourra être optimisé en fonction du carburant et/ou du liquide organique de manière à obtenir le meilleur effet sur la propreté moteur.

25 L'optimisation du rapport molaire et/ou massique peut être effectuée par des essais de routine accessibles à l'homme du métier.

30 Le rapport molaire entre le monomère m_b et le monomère m_a ou entre les blocs **A** et **B** ou **B₁** dans le copolymère décrit ci-dessus est, avantageusement, de 1:10 à 10:1, de préférence de 1:2 à 2:1, plus préférentiellement de 1:0,5 à 0,5:2.

35 Selon un mode de réalisation particulier, une composition de carburant est préparée selon tout procédé connu en additivant le carburant liquide décrit précédemment avec au moins un copolymère tel que décrit ci-dessus.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition de carburant comprend :

- (1) un carburant tel que décrit ci-dessus, et
- (2) un ou plusieurs copolymères tels que décrits précédemment.

5 Le carburant (1) est, en particulier, choisi parmi les carburants hydrocarbonés et les carburants non essentiellement hydrocarbonés décrits précédemment, pris seuls ou en mélange.

10 La combustion de cette composition de carburant comprenant un tel copolymère dans un moteur à combustion interne produit un effet sur la propreté du moteur comparativement au carburant liquide non spécialement additivé et permet, en particulier, de prévenir ou réduire l'encrassement des parties internes dudit moteur. L'effet sur la propreté du moteur est tel que décrit précédemment dans le

15 Selon un mode de réalisation particulier, la combustion de la composition de carburant comprenant un tel copolymère dans un moteur à combustion interne permet également de réduire la consommation de carburant et/ou les émissions de polluants.

20 Le copolymère (2) est incorporé, de préférence, à faible quantité dans le carburant liquide décrit précédemment, la quantité de copolymère étant suffisante pour produire un effet détergent tel que décrit ci-dessus et améliorer ainsi la propreté moteur.

25 La composition de carburant comprend avantageusement au moins 10 ppm, de préférence au moins 50 ppm, plus préférentiellement de 10 à 5000 ppm, en particulier de 10 à 1000 ppm de copolymère(s) (2).

30 Outre le copolymère décrit ci-dessus, la composition de carburant peut également comprendre un ou plusieurs autres additifs différents du copolymère selon l'invention choisis parmi les autres additifs détergents connus, par exemple parmi les agents anti-corrosion, les dispersants, les désémulsifiants, les agents anti-mousse, les biocides, les réodorants, les additifs procétane, les modificateurs de

35 friction, les additifs de lubrification ou additifs d'onctuosité, les agents d'aide à la combustion (promoteurs catalytiques de combustion et de suie), les agents

améliorant le point de trouble, le point d'écoulement, la TLF, les agents anti-sédimentation, les agents anti-usure et/ou les agents modifiant la conductivité.

5 Les additifs différents du copolymère selon l'invention sont, par exemple, les additifs pour carburant listés ci-dessus.

Selon un mode de réalisation particulier, un procédé de maintien de la propreté (keep-clean) et/ou de nettoyage (clean-up) d'au moins une des parties internes d'un moteur à combustion interne comprend au moins les étapes suivantes :

- 10
- la préparation d'une composition de carburant par additivation d'un carburant avec un ou plusieurs copolymères telle que décrite ci-dessus, et
 - la combustion de ladite composition de carburant dans le moteur à combustion interne.

15 Selon un mode de réalisation particulier, le moteur à combustion interne est un moteur à allumage commandé, de préférence à injection directe (DISI).

20 La partie interne maintenue propre et/ou nettoyée du moteur à allumage commandé est, de préférence, choisie parmi le système d'admission du moteur, en particulier les soupapes d'admission (IVD), la chambre de combustion (CCD ou TCD) et le système d'injection de carburant, en particulier les injecteurs d'un système d'injection indirecte (PFI) ou les injecteurs d'un système d'injection directe (DISI).

25 Selon un autre mode de réalisation particulier, le moteur à combustion interne est un moteur Diesel, de préférence un moteur Diesel à injection directe, en particulier un moteur Diesel à systèmes d'injection Common-Rail (CRDI).

30 La partie interne maintenue propre (keep-clean) et/ou nettoyée (clean-up) du moteur Diesel est, de préférence, le système d'injection du moteur Diesel, de préférence une partie externe d'un injecteur dudit système d'injection, par exemple le nez de l'injecteur et/ou une des parties internes d'un injecteur dudit système d'injection, par exemple la surface d'une aiguille d'injecteur.

35 Le procédé de maintien de la propreté (keep-clean) et/ou de nettoyage (clean-up) comprend avantageusement les étapes successives de :

a) détermination de l'additivation la plus adaptée au carburant, ladite additivation correspondant à la sélection du ou des copolymères décrits ci-dessus à incorporer en association, éventuellement, avec d'autres additifs pour carburant tels que décrits précédemment et la détermination du taux de traitement nécessaire pour
5 atteindre une spécification donnée relative à la détergence de la composition de carburant.

b) incorporation dans le carburant du ou des copolymères sélectionnés au taux déterminé à l'étape a) et, éventuellement, des autres l'additifs pour carburant.

10 Le ou les copolymères peuvent être incorporés dans le carburant, seuls ou en mélange, successivement ou simultanément.

Alternativement, le ou les copolymères peuvent être utilisés sous forme d'un concentré ou d'un concentré d'additifs tel que décrit ci-dessus.

15

L'étape a) est réalisée selon tout procédé connu et relève de la pratique courante dans le domaine de l'additivation des carburants. Cette étape implique de définir au moins une caractéristique représentative des propriétés de détergence de la composition de carburant.

20

La caractéristique représentative des propriétés de détergence du carburant dépendra du type de moteur à combustion interne, par exemple Diesel ou essence, du système d'injection directe ou indirecte et de la localisation dans le moteur des dépôts visés pour le nettoyage et/ou le maintien de la propreté.

25

Pour les moteurs Diesel à injection directe, la caractéristique représentative des propriétés de détergence du carburant peut, par exemple, correspondre à la perte de puissance due à la formation des dépôts dans les injecteurs ou la restriction du flux de carburant émis par l'injecteur au cours du fonctionnement dudit moteur.

30

La caractéristique représentative des propriétés de détergence peut également correspondre à l'apparition de dépôts de type lacquering au niveau de l'aiguille de l'injecteur (IDID).

35

Des méthodes d'évaluation des propriétés détergentes des carburants ont largement été décrites dans la littérature et relèvent des connaissances générales

de l'homme du métier. On citera, à titre d'exemple non limitatif, les essais normalisés ou reconnus par la profession ou les méthodes décrites dans la littérature suivants :

Pour les moteurs Diesel à injection directe :

- 5 - la méthode DW10, méthode d'essai moteur normée CEC F-98-08, pour mesurer de la perte de puissance des moteurs Diesel à injection directe
- la méthode XUD9, méthode d'essai moteur normée CEC F-23-1-01 Issue 5, pour mesurer la restriction de flux de carburant émise par l'injecteur
- 10 - la méthode décrite par la demanderesse dans la demande WO2014/029770 page 17 à 20, pour l'évaluation des dépôts lacquering (IDID), cette méthode étant citée à titre d'exemple et/ou incorporée par référence à la présente demande.

Pour les moteurs Essence à injection indirecte :

- 15 - la méthode Mercedes Benz M102E, méthode d'essai normée CEC F-05-A-93, et
 - la méthode Mercedes Benz M111, méthode d'essai normée CEC F-20-A-98.
- Ces méthodes permettent de mesurer les dépôts sur les soupapes d'admission (IVD), les tests étant généralement réalisés sur une essence Eurosuper
- 20 répondant à la norme EN228.

Pour les moteurs Essence à injection directe :

- 25 - la méthode décrite par la demanderesse dans l'article « Evaluating Injector Fouling in Direct Injection Spark Ignition Engines », Mathieu Arondel, Philippe China, Julien Gueit ; Conventional and future energy for automobiles ; 10th international colloquium ; January 20-22, 2015 [in Stuttgart/Ostfildern ; proceedings 2015] ; International Colloquium Fuels / Technische Akademie Esslingen by Techn. Akad. Esslingen, Ostfildern; 2015 (ISBN 9783943563160), pour l'évaluation des dépôts de type coking sur l'injecteur, cette méthode étant citée à titre d'exemple et/ou incorporée
- 30 par référence à la présente demande.
- la méthode décrite dans le document US20130104826, pour l'évaluation des dépôts de type coking sur l'injecteur, cette méthode étant citée à titre d'exemple et/ou incorporée par référence à la présente demande.

35

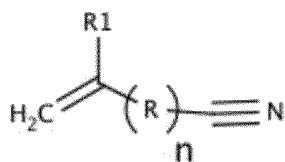
La détermination de la quantité de copolymère à ajouter à la composition de

carburant pour atteindre la spécification sera réalisée typiquement par comparaison avec la composition de carburant mais sans le copolymère selon l'invention.

- 5 La quantité de copolymère peut, également, varier en fonction de la nature et l'origine du carburant, en particulier en fonction du taux de composés à substituants n-alkyle, iso-alkyle ou n-alcényle. Ainsi, la nature et l'origine du carburant peuvent également être un facteur à prendre en compte pour l'étape a).
- 10 Le procédé de maintien de la propreté (keep-clean) et/ou de nettoyage (clean-up) peut également comprendre une étape supplémentaire après l'étape b) de vérification de la cible atteinte et/ou d'ajustement du taux d'additivation avec le ou les copolymères comme additif détergent.
- 15 Les copolymères selon l'invention présentent des propriétés remarquables en tant qu'additif détergent dans un carburant liquide, en particulier dans un carburant gazole ou essence, en particulier les copolymères à blocs.
- 20 Les copolymères selon l'invention, en particulier les copolymères à blocs selon l'invention, sont particulièrement remarquables notamment parce qu'ils sont efficaces comme additif détergent pour une large gamme de carburant liquide et/ou pour un ou plusieurs type de motorisation et/ou contre un ou plusieurs types de dépôt qui se forment dans les parties internes des moteurs à combustion interne.
- 25

REVENDECATIONS

1. Utilisation d'un copolymère comme additif détergent dans un carburant liquide de
 5 moteur à combustion interne, ledit copolymère comprenant au moins un motif
 répétitif comprenant une fonction ester d'alkyle ou alkyl ester et un motif répétitif
 comprenant un groupement nitrile.
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le copolymère est un
 10 copolymère à blocs comprenant au moins :
 - un bloc **A** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés d'un
 monomère (méth)acrylate d'alkyle (m_a) et,
 - un bloc **B** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés d'un
 monomère oléfinique (m_b) comprenant un groupement nitrile.
- 15 3. Utilisation selon la revendication 2, dans laquelle le copolymère à blocs est
 obtenu par polymérisation séquencée, de préférence par polymérisation
 séquencée et contrôlée et, éventuellement suivie d'une ou plusieurs post-
 fonctionnalisations.
- 20 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le
 copolymère est obtenu par copolymérisation d'au moins :
 - un monomère (méth)acrylate d'alkyle (m_a) et,
 - un monomère oléfinique (m_b) comprenant un groupement nitrile.
- 25 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans laquelle le
 monomère (méth)acrylate d'alkyle (m_a) est choisi parmi les (méth)acrylates
 d'alkyle en C_1 à C_{34} .
- 30 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 dans laquelle le
 monomère (m_b), comprenant au moins un groupement nitrile, répond à la formule
 (I) ci-dessous :



(I)

35

dans laquelle :

n représente un entier choisi parmi 0 et 1,

R représente une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 24 atomes de
5 carbone, comprenant éventuellement un ou plusieurs substituants choisis parmi :
OH, NH₂, CN et/ou comprenant éventuellement un ou plusieurs groupements
choisis parmi : un pont éther –O–, un pont amine –NH–, un pont imine –N=, un
pont ester –COO–, un pont cétone –CO–, un pont amide –CONH–, un pont urée –
NH-CO-NH–, un pont carbamate –O-CO-NH–.

10 R1 représente H ou CH₃.

7. Utilisation selon la revendication 6, dans laquelle le monomère (m_b) est choisi
parmi l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le cyanostyrène et le cyano-alpha-
15 méthylstyrène, de préférence parmi l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

8. Utilisation selon la revendication 7, dans laquelle le copolymère est un
copolymère à blocs comprenant au moins :

- un bloc **A** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés du monomère
(méth)acrylate d'alkyle (m_a) et,

20 - un bloc **B₁** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés de
l'acrylonitrile (m_b), du méthacrylonitrile, du cyanostyrène ou du cyano-alpha-
méthylstyrène, de préférence de l'acrylonitrile ou du méthacrylonitrile.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans
25 laquelle le copolymère est mis en œuvre dans un concentré pour carburant
comprenant un ou plusieurs copolymères tels que décrits dans l'une quelconque
des revendications 1 à 8, en mélange avec un liquide organique, ledit liquide
organique étant inerte vis-à-vis du ou des copolymères et miscible audit
carburant.

30 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans une
composition de carburant qui comprend :

(1) le carburant liquide de moteur à combustion interne et

(2) un ou plusieurs copolymères tels que décrits dans l'une quelconque des
35 revendications 1 à 8,

ledit carburant (1) étant issu d'une ou de plusieurs sources choisies parmi le

groupe consistant en les sources minérales, animales, végétales et synthétiques.

- 5
- 11.** Utilisation selon la revendication 10, dans laquelle la composition de carburant comprend au moins 5 ppm d'au moins un copolymère tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 8.
- 10
- 12.** Utilisation selon l'une des revendications 10 et 11, dans laquelle le carburant est choisi parmi les carburants hydrocarbonés et les carburants non essentiellement hydrocarbonés, seuls ou en mélange.
- 13.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle le copolymère est utilisé dans le carburant liquide pour maintenir la propreté et/ou nettoyer au moins une des parties internes dudit moteur à combustion interne.
- 15
- 14.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle le copolymère est utilisé dans le carburant liquide pour éviter et/ou réduire la formation de dépôts dans au moins une des parties internes dudit moteur et/ou réduire les dépôts existant dans au moins une des parties internes dudit moteur.
- 20
- 15.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour réduire la consommation de carburant du moteur à combustion interne.
- 16.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour limiter et/ou réduire et/ou éviter et/ou prévenir les émissions de polluants, en particulier, les
- 25
- émissions de particules du moteur à combustion interne.
- 17.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans laquelle le moteur à combustion interne est un moteur à allumage commandé.
- 30
- 18.** Utilisation selon la revendication 17, pour limiter et/ou réduire et/ou prévenir la formation de dépôts dans au moins une partie interne du moteur à allumage commandé choisie parmi le système d'admission du moteur, en particulier les soupapes d'admission, la chambre de combustion, le système d'injection de carburant, en particulier les injecteurs d'un système d'injection indirecte ou les
- 35
- injecteurs d'un système d'injection directe.

19. Utilisation l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans laquelle le moteur à combustion interne est un moteur Diesel.
- 5 20. Utilisation selon la revendication 19, pour limiter et/ou réduire et/ou éviter et/ou prévenir la formation de dépôts dans le système d'injection du moteur Diesel, de préférence localisés sur une partie externe d'un injecteur dudit système d'injection, par exemple le nez de l'injecteur et/ou sur une partie interne d'un injecteur dudit système d'injection, par exemple à la surface d'une aiguille d'injecteur.
- 10 21. Utilisation selon la revendication 20, pour limiter et/ou réduire et/ou éviter et/ou prévenir la formation de dépôts liés au phénomène de cokage et/ou les dépôts de type savon et/ou vernis.
- 15 22. Utilisation selon la revendication 20, pour limiter et/ou réduire et/ou éviter et/ou prévenir la perte de puissance due à la formation desdits dépôts dans les parties internes d'un moteur Diesel à injection directe, ladite perte de puissance étant déterminée selon la méthode d'essai moteur normée CEC F-98-08.
- 20 23. Utilisation selon la revendication 20, pour limiter et/ou réduire et/ou éviter et/ou prévenir la restriction du flux de carburant émis par l'injecteur du moteur Diesel à injection directe au cours de son fonctionnement, ladite restriction de flux étant déterminée selon la méthode d'essai moteur normée CEC F-23-1-01.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 822583
FR 1563098

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 1 390 228 A (ROHM & HAAS) 26 février 1965 (1965-02-26) * le document en entier * -----	1-23	C10L1/236 C10L1/196 C10L10/04 C10L10/02
X	FR 1 359 939 A (ROHM & HAAS) 30 avril 1964 (1964-04-30) * le document en entier * -----	1,4-7,9	
X	US 3 067 163 A (NORMAN BAUER LA VERNE) 4 décembre 1962 (1962-12-04) * colonne 1, lignes 13-16,30-34 * * colonne 38, lignes 20-29; revendication 1 * -----	1,4,6,7, 10-12,14	
A	EP 0 693 509 A1 (BASF AG [DE]) 24 janvier 1996 (1996-01-24) * page 7, lignes 20-22; revendication 1 * -----	1-23	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10L
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		25 juillet 2016	Greß, Tobias
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1563098 FA 822583**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 25-07-2016

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1390228	A	26-02-1965	AT 251277 B	27-12-1966
			AT 252424 B	27-02-1967
			BE 639851 A	25-07-2016
			CH 440715 A	31-07-1967
			DE 1520673 A1	10-04-1969
			ES 293074 A1	01-04-1964
			FR 1390228 A	26-02-1965
			JP S503329 B1	03-02-1975
			NL 127451 C	25-07-2016
			NL 300481 A	25-07-2016
			SE 343070 B	28-02-1972
			SE 350274 B	23-10-1972
			US 3251906 A	17-05-1966

FR 1359939	A	30-04-1964	AUCUN	

US 3067163	A	04-12-1962	BE 578948 A	25-07-2016
			DE 1118971 B	07-12-1961
			DK 103486 C	10-01-1966
			FR 1225302 A	30-06-1960
			GB 924623 A	24-04-1963
			NL 108929 C	25-07-2016
			NL 239388 A	25-07-2016
			US 3067163 A	04-12-1962

EP 0693509	A1	24-01-1996	CA 2154039 A1	23-01-1996
			DE 4426003 A1	25-01-1996
			EP 0693509 A1	24-01-1996
			ES 2126814 T3	01-04-1999
			JP H0859738 A	05-03-1996
			US 5976202 A	02-11-1999
