

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 045 657

②① N° d'enregistrement national : **15 63099**

⑤① Int Cl⁸ : **C 10 L 1/236** (2017.01), C 10 L 10/04, 10/18, 10/02,
C 08 F 220/12, 226/00, 293/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 22.12.15.

③③ 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*

⑥⑥ 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 ET COPOLYMERES UTILISABLES DANS CETTE APPLICATION.**

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 alkyl ester et un motif répétitif compren-
ant un groupement hydrocarboné diazoté. Elle concerne
également certains copolymères comprenant au moins un
motif répétitif comprenant une fonction ester d'alkyle ou alk-
yl ester et un motif répétitif comprenant un groupement hy-
drocarboné triazoté.

FR 3 045 657 - A1



ADDITIF DETERGENT POUR CARBURANT ET COPOLYMERES UTILISABLES
DANS CETTE APPLICATION

La présente invention concerne l'utilisation de copolymères à base de monomères
5 comprenant une fonction ester, comme par exemple des (méth)acrylates ou des alkyl
esters oléfiniques, et de monomères comprenant une fonction hydrocarbonée
comprenant au moins deux atomes d'azote, préférentiellement trois atomes d'azote,
comme additifs détergents dans un carburant liquide de moteur à combustion interne.
L'invention concerne également certains de ces copolymères, à base de monomères
10 comprenant une fonction ester et de monomères comprenant une fonction
hydrocarbonée comprenant au moins trois atomes d'azote. L'invention concerne
aussi un concentré et une composition de carburant contenant un tel copolymère. .

ETAT DE L'ART ANTERIEUR

15 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
20 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-clean ») ou en
25 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
30 les dépôts notamment sur les 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
35 de dépôts. En 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 particules. D'autres conséquences de la présence excessive de dépôts ont été
5 rapportées dans la littérature, telles que l'augmentation de la consommation de carburant et les problèmes de maniabilité.

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
10 un besoin de proposer des additifs détergents pour carburant favorisant un fonctionnement optimal des moteurs à combustion, notamment, pour les nouvelles technologies moteur.

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

OBJET DE L'INVENTION

L'invention concerne l'utilisation de copolymères à base de monomères comprenant
20 une fonction ester, comme par exemple des (méth)acrylates ou des alkyl esters oléfiniques, notamment vinyliques, et de monomères comprenant un groupement hydrocarboné comprenant au moins deux atomes d'azote, de préférence au moins trois atomes d'azote, comme additifs détergents dans un carburant liquide de moteur à combustion interne. Ces copolymères peuvent être mis en œuvre sous forme d'un
25 concentré d'additifs.

L'invention concerne également de nouveaux copolymères qui peuvent être mis en œuvre dans cette application, un concentré et une composition de carburant contenant de tels copolymères.

30 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 copolymères selon l'invention utilisés dans ces carburants permettent de maintenir la propreté du
35 moteur, en particulier, en limitant ou évitant 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 »).

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

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

10

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 au moins un motif répétitif

15 comprenant au moins un groupement hydrocarboné comprenant au moins deux atomes d'azote, de préférence au moins trois atomes d'azote.

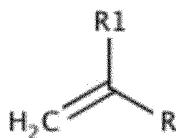
Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère est obtenu par copolymérisation d'au moins :

- 20 - un monomère (méth)acrylate d'alkyle (m_a) et,
- un monomère oléfinique (m_b) comprenant au moins un groupement hydrocarboné comprenant au moins deux atomes d'azote, de préférence au moins trois atomes d'azote.

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

Selon un mode de réalisation avantageux, le monomère vinylique m_b comprenant au moins un groupement hydrocarboné comprenant au moins deux atomes d'azote

30 répond à la formule (I) ci-dessous :



35

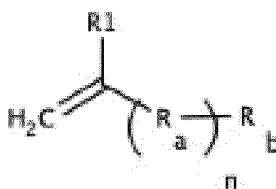
(I)

dans laquelle :

R représente une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, comprenant au moins deux atomes d'azote, de préférence au moins trois atomes d'azote, éventuellement un ou plusieurs substituants hydroxyles et comprenant éventuellement un ou plusieurs groupements choisis parmi : un pont éther –O–, un pont ester –COO–, un pont carbonyle –CO–, R1 représente H ou CH3.

Avantageusement, les au moins deux atomes d'azote sont présents de façon indépendante dans le groupement R sous forme d'une fonction choisie parmi : une amine –NH₂, un pont amine –NH–, un pont imine –N=, un pont amidine –N=C–N– ; une fonction nitrile –CN, un pont amide –CONH–, un pont urée –NH–CO–NH–, un pont carbamate –O–CO–NH– et un groupement guanidine, alkyl guanidine, aminoguanidine, biguanidine, polyamine et polyalkylène-polyamine.

Selon une variante préférée, le monomère (m_b) est représenté par la formule (Ia) :



(Ia)

dans laquelle :

n représente un entier choisi parmi 0 et 1,

Ra représente une chaîne alkyle en C1-C12 ou alcényle en C2-C12, linéaire, ramifiée, ou cyclique, comprenant éventuellement un ou plusieurs pont éther –O–, un pont amine –NH–, un pont imine –N=, un pont carbonyle –CO–, un pont ester –COO–, un pont carboxyle –OCO–, un pont amide –CONH–, un pont urée –NH–CO–NH–, un pont carbamate –O–CO–NH–,

Rb représente un hétérocycle azoté comprenant au moins deux atomes d'azote, de préférence au moins trois atomes d'azote,

R1 représente H ou CH3

Selon cette variante, avantageusement, Ra représente une chaîne alkyle en C1-C8 comprenant éventuellement un pont carbonyle –CO–, et Rb est choisi parmi les

cycles comprenant cinq atomes et les cycles comprenant six atomes, ces cycles comprenant deux ou trois atomes d'azote, deux, trois ou quatre atomes de carbone.

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 du monomère (méth)acrylate d'alkyle (m_a) et,
- un bloc **B₁** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés du monomère oléfinique (m_b).

10

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

15

Selon un autre mode de réalisation préféré, le copolymère est mis en œuvre dans une composition de carburant qui comprend :

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

20

(2) un ou plusieurs copolymères tels que décrits ci-dessus et ci-dessous.

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.

25

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.

30

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

35

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

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

- 5 Avantageusement, selon ce dernier mode de réalisation, le copolymère est utilisé pour limiter ou réduire ou éviter 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
- 10 système d'injection indirecte ou les injecteurs d'un système d'injection directe.

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

- 15 Avantageusement, selon ce dernier mode de réalisation, le copolymère est utilisé pour limiter ou réduire ou éviter 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
- 20 aiguille d'injecteur.

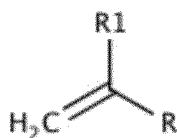
Avantageusement encore, selon ce dernier mode de réalisation, le copolymère est utilisé pour limiter ou réduire ou éviter ou prévenir la formation de dépôts liés au phénomène de cokage et/ou les dépôts de type savon et/ou vernis.

- 25 L'invention concerne également un copolymère susceptible d'être utilisé selon les utilisations définies ci-dessus, ledit copolymère comprenant au moins un motif répétitif comprenant une fonction ester d'alkyle ou alkyl ester et au moins un motif répétitif comprenant au moins un groupement hydrocarboné comprenant au moins
- 30 trois atomes d'azote.

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

- un monomère (méth)acrylate d'alkyle (m_a) et,
- 35 - un monomère oléfinique (m_b) comprenant au moins un groupement hydrocarboné comprenant au moins trois atomes d'azote.

Selon un mode de réalisation encore préféré du copolymère, le monomère vinylique m_b comprenant au moins un groupement hydrocarboné comprenant au moins trois atomes d'azote répond à la formule (I) ci-dessous :



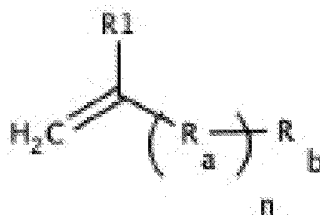
(I)

dans laquelle :

R représente une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, comprenant au moins trois atomes d'azote, éventuellement un ou plusieurs substituants hydroxyles et comprenant éventuellement un ou plusieurs groupements choisis parmi : un pont éther $-\text{O}-$, un pont ester $-\text{COO}-$, un pont carbonyle $-\text{CO}-$, R1 représente H ou CH_3 .

Avantageusement, selon ce mode de réalisation du copolymère, les au moins trois atomes d'azote sont présents de façon indépendante dans le groupement R sous forme d'une fonction choisie parmi : une amine $-\text{NH}_2$, un pont amine $-\text{NH}-$, un pont imine $-\text{N}=\text{}$, un pont amidine $-\text{N}=\text{C}-\text{N}-$, une fonction nitrile $-\text{CN}$, un pont amide $-\text{CONH}-$, un pont urée $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, un pont carbamate $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$, un groupement guanidine, alkyl guanidine, aminoguanidine, biguanidine, polyamine et polyalkylène-polyamine.

Selon une première variante préférée du copolymère, le monomère (m_b) est représenté par la formule (Ia) :



(Ia)

dans laquelle :

n représente un entier choisi parmi 0 et 1,

Ra représente une chaîne alkyle en C1-C12 ou alcényle en C2-C12, linéaire, ramifiée, ou cyclique, comprenant éventuellement un ou plusieurs pont éther –O–, un pont amine –NH–, un pont imine –N=, un pont carbonyle –CO–, un pont ester –COO–, un pont carboxyle –OCO–, un pont amide –CONH–, un pont urée –NH–CO–NH–, un pont carbamate –O–CO–NH–,

Rb représente un hétérocycle azoté comprenant au moins trois atomes d'azote,

R1 représente H ou CH3.

Avantageusement, selon cette première variante préférée du copolymère, Ra représente une chaîne alkyle en C1-C8 comprenant éventuellement un pont carbonyle –CO–, et Rb est choisi parmi les cycles comprenant cinq atomes et les cycles comprenant six atomes, ces cycles comprenant trois atomes d'azote, deux, trois ou quatre atomes de carbone.

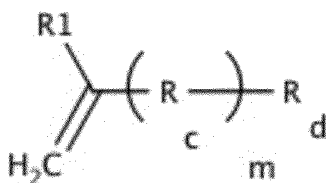
15

Avantageusement, selon cette première variante préférée du copolymère, Rb est un cycle triazole.

Avantageusement, selon cette première variante préférée du copolymère, le monomère (m_b) est choisi parmi : le 1-vinyl-1,2,3-triazole, le 1-vinyl-1,2,4-triazole, le vinyl benzotriazole, la vinyl-adénine, la vinyl triazine, la 2,4-diméthyl-6-vinyl triazine, la 2-vinyl-4,6-diamino-1,3,5-triazine.

Selon une seconde variante préférée du copolymère, le monomère (m_b) est représenté par la formule (Ib) :

25



30

(Ib)

Dans laquelle :

m représente un entier choisi parmi 0 et 1,

Rc représente une chaîne alkyle en C1-C12 ou alcényle en C2-C12, linéaire, ramifiée, ou cyclique, comprenant éventuellement un ou plusieurs groupements

35

choisis parmi : un pont éther –O–, un pont amine –NH–, un pont imine –N=, un pont ester –COO–, un pont carbonyle –CO–, un pont amide –CONH–, un pont urée –NH–CO–NH–, un pont carbamate –O–CO–NH–,

- 5 Rd représente un groupement choisi parmi les groupements amidine, guanidine, aminoguanidine, biguanidine, polyamine et polyalkylène-polyamine, R1 représente H ou CH3.

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

- 10 - un bloc **A** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés du monomère (méth)acrylates d'alkyle (m_a) et,
- un bloc **B₁** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés du monomère oléfinique (m_b).

- 15 Avantageusement, selon ce dernier mode de réalisation, le copolymère est obtenu par polymérisation séquencée, de préférence par polymérisation séquencée et contrôlée et, éventuellement suivie d'une ou plusieurs post-fonctionnalisations.

- 20 Avantageusement, selon ce dernier mode de réalisation, le copolymère comprend au moins une séquence de blocs **AB₁**, **AB₁A** ou **B₁AB₁** où lesdits blocs **A** et **B₁** s'enchainent sans présence de bloc intermédiaire de nature chimique différente.

- 25 L'invention a encore pour objet un concentré pour carburant comprenant un ou plusieurs copolymères tels que décrits ci-dessus et ci-dessous, en mélange avec un liquide organique, ledit liquide organique étant inerte vis-à-vis du ou des copolymères et miscible audit carburant.

L'invention a également pour objet une composition de carburant qui comprend :

- 30 (1) un carburant issu d'une ou de plusieurs sources choisies parmi le groupe consistant en les sources minérales, animales, végétales et synthétiques, et
(2) un ou plusieurs copolymères tels que décrits ci-dessus et ci-dessous.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition de carburant comprend au moins 5 ppm de copolymère(s) (2).

35

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.

5

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 hydrocarboné comprenant au moins deux atomes d'azote.

10 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.

15 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 .

20 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.

25 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.

30 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.

35 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.

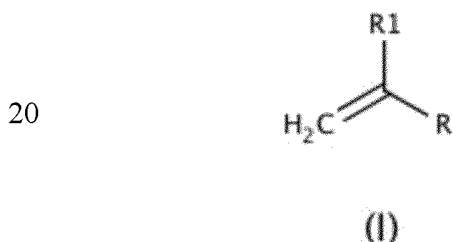
De préférence R' est un alkyle linéaire en C₁ à C₃₄, de préférence en C₄ à C₃₀, plus préférentiellement en C₆ à C₂₄, encore plus préférentiellement en C₈ à C₂₂.

5

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.

10 De préférence, le motif répétitif comprenant au moins un groupement hydrocarboné comprenant au moins deux atomes d'azote dérive d'au moins un monomère oléfinique m_b comprenant au moins un groupement hydrocarboné comprenant au moins deux atomes d'azote, de préférence au moins trois atomes d'azote.

15 De préférence, le monomère oléfinique m_b comprenant au moins un groupement hydrocarboné comprenant au moins deux atomes d'azote répond à la formule (I) ci-dessous :



dans laquelle :

25 R représente une chaîne hydrocarbonée linéaire, ramifiée, ou cyclique, saturée ou insaturée, comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, comprenant au moins deux atomes d'azote, de préférence au moins trois atomes d'azote, et éventuellement un ou plusieurs substituants hydroxyle (OH) et comprenant éventuellement un ou plusieurs groupements choisis parmi : un pont éther –O–, un pont ester –COO–, un pont carbonyle –CO–,

30

R₁ représente H ou CH₃.

Les au moins deux atomes d'azote, de préférence les au moins trois atomes d'azote, peuvent être présents de façon indépendante dans le groupement R sous forme

35 d'une fonction amine –NH₂, d'un pont amine –NH–, d'un pont imine –N= ; d'un pont amidine –N=C–NH–, d'une fonction nitrile –CN, d'un pont amide –CONH–, d'un pont

urée -NH-CO-NH-, d'un pont carbamate -O-CO-NH-, d'un groupement guanidine, d'un groupement alkyl guanidine, aminoguanidine, biguanidine, polyamine et polyalkylène-polyamine.

- 5 On entend par chaîne hydrocarbonée, une chaîne constituée exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène, ladite chaîne pouvant être linéaire ou 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
- 10 partie aromatique. On inclut également dans la définition de R les groupements hétérocycliques, saturés ou insaturés, comprenant une partie alkyle et au moins une fonction choisie parmi un pont éther -O-, un pont amine -NH-, un pont imine -N=C, un pont amidine -N=C-NH-, un pont amide -CONH-, un pont urée -NH-CO-NH-, un pont carbamate -O-CO-NH-, un pont ester -COO-, un pont carbonyle -CO-, un
- 15 groupement guanidine, un groupement alkyl guanidine, aminoguanidine, biguanidine, polyamine et polyalkylène-polyamine.

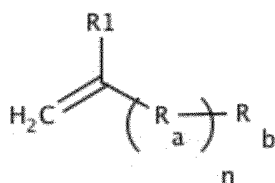
De préférence, R est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, comprenant au moins deux atomes d'azote, de préférence au

20 moins trois atomes d'azote, et ne comprenant pas d'atome d'oxygène.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, R représente un hétérocycle azoté, éventuellement relié à la fonction oléfinique par l'intermédiaire d'une chaîne alkyle.

25

Selon cette variante, le monomère m_b répondant à la formule (I) est avantageusement représenté par la formule (Ia) :



30

(Ia)

dans laquelle :

n représente un entier choisi parmi 0 et 1,

Ra représente une chaîne alkyle en C1-C12 ou alcényle en C2-C12, linéaire, ramifiée, ou cyclique, comprenant éventuellement un ou plusieurs ponts éther –O–, un pont amine –NH–, un pont imine –N=, un pont carbonyle –CO–, un pont ester –COO–, un pont carboxyle –OCO–, un pont amide –CONH–, un pont urée –NH–CO–NH–, un pont carbamate –O–CO–NH–,

Rb représente un hétérocycle azoté comprenant au moins deux atomes d'azote, avantageusement, Rb représente un hétérocycle azoté comprenant au moins trois atomes d'azote,

R₁ représente H ou CH₃.

De préférence n représente 0.

Lorsque n=1, de préférence Ra représente une chaîne alkyle en C1-C8, linéaire ou ramifiée, comprenant éventuellement un pont carbonyle.

Rb peut être un monocycle ou un composé polycyclique.

De préférence Rb est monocyclique ou bicyclique, encore plus préférentiellement Rb est monocyclique.

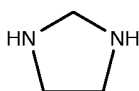
Rb peut être saturé ou insaturé, éventuellement aromatique.

De préférence, Rb représente un hétérocycle azoté comprenant au moins deux atomes d'azote et au moins deux atomes de carbone. Encore plus avantageusement, Rb représente un hétérocycle azoté comprenant au moins trois atomes d'azote et au moins deux atomes de carbone.

Avantageusement, Rb comprend au moins cinq atomes. Encore plus préférentiellement, Rb est choisi parmi les cycles comprenant cinq atomes et les cycles comprenant six atomes.

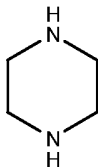
De façon encore plus avantageuse, Rb est choisi parmi les cycles comprenant cinq atomes et les cycles comprenant six atomes, ces cycles comprenant deux ou trois atomes d'azote, et deux, trois ou quatre atomes de carbone.

Parmi les hétérocycles azotés saturés on peut citer par exemple les cycles suivants:



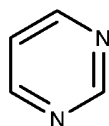
5

1,3-diazolidine



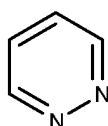
1,4-diazolidinane

Parmi les hétérocycles azotés insaturés on peut citer les cycles suivants :

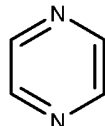


10

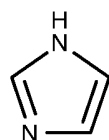
pyrimidine



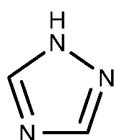
pyridazine



pyrazine



imidazole



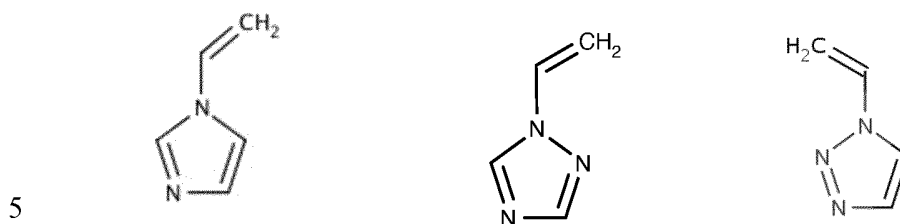
1,2,4-triazole

Comme exemples de monomère de formule (Ia) dans laquelle Rb représente un groupement bicyclique azoté, on peut citer la 6-amino-9-vinylbenzylpurine (ou 9-vinylbenzyladénine) dont la synthèse est décrite dans le document US6870021 et la 9-vinyl-adénine dont la synthèse est décrite dans le document US3664991.

De préférence Rb comprend au moins une insaturation, encore mieux, Rb comprend au moins deux insaturations.

De façon encore plus avantageuse, Rb est choisi parmi les cycles comprenant cinq atomes et les cycles comprenant six atomes choisis parmi le carbone et l'azote, ces cycles comprenant deux ou trois atomes d'azote, deux, trois ou quatre atomes de carbone, et au moins deux insaturations.

De façon très avantageuse, selon cette variante, le monomère m_p est choisi parmi :

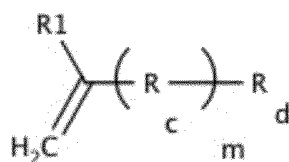


Le N-vinyl imidazole, le 1-vinyl-1,2,4-triazole et le 1-vinyl-1,2,3-triazole.

Avantageusement, le monomère m_b est choisi parmi le 1-vinyl-1,2,4-triazole et le 1-vinyl-1,2,3-triazole, de préférence le monomère m_b est le 1-vinyl-1,2,4-triazole.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, R représente une chaîne hydrocarbonée azotée, linéaire, ramifiée ou cyclique. De préférence, selon cette variante, les au moins deux atomes d'azote, de préférence les au moins trois atomes d'azote, font partie d'une fonction choisie parmi : une fonction guanidine, alkylguanidine, aminoguanidine, biguanidine, une fonction amidine, une chaîne polyamine ou polyalkylène polyamine.

Selon cette variante, le monomère m_b répondant à la formule (I) est avantageusement représenté par la formule (Ib) :



25

Dans laquelle :

m représente un entier choisi parmi 0 et 1,

R_c représente une chaîne alkyle en C1-C12 ou alcényle en C2-C12, linéaire, ramifiée, ou cyclique, 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 carbonyle -CO-, un pont amide -CONH-, un pont urée -NH-CO-NH-, un pont carbamate -O-CO-NH-,

R_d représente un groupement choisi parmi les groupements amidine, guanidine, alkylguanidine, aminoguanidine, biguanidine, polyamine et polyalkylène-polyamine, R_1 représente H ou CH₃.

De préférence, selon cette variante, R_c représente une chaîne alkyle en C₁-C₈, linéaire ou ramifiée.

Parmi les groupements R_d, on peut mentionner notamment :

- 5 • amidine : $-(C=NH)-NH_2$; $-(C=NH)-NR'H$; $-(C=NH)-NR'R''$; $-(C=NR')-NH_2$;
 $-(C=NR')-NR''H$; $-(C=NR')-NR''R'''$; $-N=CH(NH_2)$; $-N=CR'(NH_2)$;
 $-N=CH(NR'H)$; $-N=CR'(NR'H)$; $-N=CH(NR'R'')$; $-N=CR'(NR''R''')$;
- guanidine : $-NH-(C=NH)-NH_2$; $-NH-(C=NH)-NHR'$; $-N=C(NH_2)_2$;
 $-N=C(NR'H)_2$; $-N=C(NR'R'')_2$; $-N=C(NR'H)(NR''H)$,
- 10 • aminoguanidine : $-NH-(C=NH)-NH-NH_2$; $-NH-(C=NH)-NH-NHR'$;
 $-N=C(NH_2)(NH-NH_2)$; $-N=C(NR'H)(NH-NH_2)$; $-N=C(NR'H)(NR'-NH_2)$;
 $-N=C(NR'R'')(NH-NH_2)$; $-N=C(NR'R'')(NR'-NH_2)$,
- biguanidine : $-NH-(C=NH)-NH-(C=NH)-NH_2$; $-NH-(C=NH)-NH-(C=NH)-NHR'$;
 $-N=C(NH_2)-NH-(C=NH)-NH_2$; $-N=C(NH_2)-NH-(C=NR')-NH_2$;
- 15 $-N=C(NH_2)-NH-(C=NH)-NR'H$; $-N=C(NH_2)-NH-(C=NR')-NR''H$;
 $-N=C(NH_2)-NH-(C=NH)-NR'R''$; $-N=C(NH_2)-NH-(C=NR')-NR''R'''$;
 $-N=C(NR'H)-NH-(C=NH)-NH_2$; $-N=C(NR'H)-NH-(C=NR'')-NH_2$;
 $-N=C(NR'H)-NH-(C=NH)-NR''H$; $-N=C(NR'H)-NH-(C=NR'')-NR'''H$;
 $-N=C(NR'H)-NH-(C=NH)-NR''R'''$; $-N=C(NR'H)-NH-(C=NR'')-NR'''R''''$;
- 20 $-N=C(NR'R'')-NH-(C=NH)-NH_2$; $-N=C(NR'R'')-NH-(C=NR''')-NH_2$;
 $-N=C(NR'R'')-NH-(C=NH)-NR'''H$; $-N=C(NR'R'')-NH-(C=NR''')-NR''''H$;
 $-N=C(NR'R'')-NH-(C=NH)-NR''''R'''''$; $-N=C(NR'R'')-NH-(C=NR''')-NR''''R'''''$,

- les groupements $-NH-(R_j-NH)_k-H$; $-NH-(R_j-NH)_k-R'$; et

25

R', R'', R''', R'''' et R''''' représentent indépendamment l'un de l'autre un groupement alkyle en C₁-C₃₆, de préférence en C₁-C₁₂, comprenant éventuellement une ou plusieurs fonctions NH₂ et un ou plusieurs ponts -NH- ;

30 R_j représente un groupement alcane di-yle en C₁-C₆, de préférence en C₂-C₄,

k représente un entier allant de 1 à 20, de préférence de 2 à 12 ;

35 On peut citer à titre d'exemple de groupements R_d choisi parmi les polyamines et les polyalkylène-polyamines : l'éthylène diamine, la diéthylène triamine, la triéthylène tétramine, la tétraéthylène pentamine.

De façon très avantageuse, selon cette variante, le monomère m_b est le: 1-(phénylméthyl)-1-vinyl-guanidine

5 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.

10 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.

15 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.

20 Par exemple, le motif répétitif comprenant un groupement contenant au moins deux atomes d'azote, de préférence au moins trois atomes d'azote, peut être obtenu à partir d'un fragment polyvinylique fonctionnalisé par un groupement précurseur. Par exemple par réaction d'une guanidine substituée ou non substituée sur du
25 chlorométhyl polystyrène divinylbenzène comme décrit dans le document US5028259 ou par réaction de chlorure de chloroformamidinium sur de l'aminométhyl polystyrène divinylbenzène comme décrit dans le document US5726253. 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 :

35 - un bloc **A** consistant en une chaîne de motifs répétitifs comprenant une fonction ester d'alkyle,
et

- un bloc **B** consistant en une chaîne de motifs répétitifs comprenant au moins deux atomes d'azote, de préférence au moins trois atomes d'azote.

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

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

10 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 moins le monomère comprenant au moins deux atomes d'azote, de préférence au moins trois atomes d'azote, m_b .

15 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.

20 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
25 polymérisation par transfert d'iode dégénérative (en anglais « ITRP- iodine transfer radical polymerization ») ou la polymérisation radicalaire par transfert de 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
30 l'activateur (ICAR en anglais « Initiators for continuous activator regeneration ») ou utilisant des activateurs régénérés par transfert d'électron (ARGET en anglais « activators regenerated by electron transfer »).

35 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 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.

20

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**).

25

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} .

30

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 partie cyclique.

35

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.

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 d'introduire, lors de la
10 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 titre d'exemple, les agents de transfert de type thiocarbonylthio, dithiocarbonate,
35 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.

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs est un copolymère diséquencé (encore appelé diblocs). La structure copolymère à blocs peut être du type **IAB** ou **IBA**, avantageusement **IAB**. La chaîne terminale **I** peut être directement
5 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 pont entre la chaîne terminale **I** et le bloc **A** ou **B**.

10 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.

On entend par aminolyse, toute réaction chimique dans laquelle une molécule est
15 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 ATRP qui produit un copolymère ayant un halogénure en position terminale ou pour une
20 polymérisation RAFT pour éliminer la liaison thio, dithio ou trithio introduite dans le copolymère par l'agent de transfert RAFT.

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

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
30 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.

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

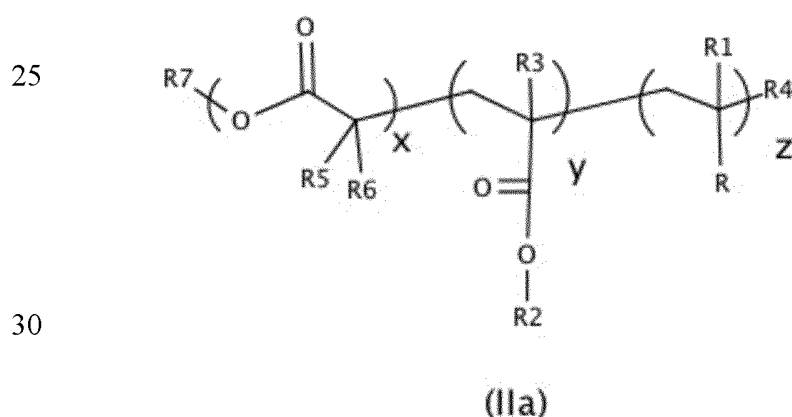
Selon un mode de réalisation préféré, le monomère m_b est choisi parmi le 1-vinyltriazole (1-éthényl-1,2,3-triazole), 1-vinyl-1,2,4-triazole, le vinyl benzotriazole, la
5 vinyl-adénine, la vinyl triazine, la 2,4-diméthyl-6-vinyl triazine, et la 2-vinyl-4.6-diamino-1.3.5-triazine (CAS 3194-70-5).

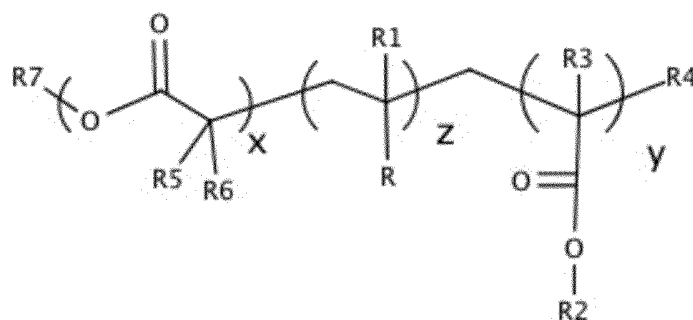
Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère à blocs est tel que décrit ci-dessus et le bloc **B** est un bloc **B₁** consistant en une chaîne de motifs structuraux
10 dérivés d'au moins un monomère choisi parmi : le 1-vinyltriazole, le 1-vinyl-1,2,4-triazole, le vinyl benzotriazole, la vinyl-adénine, la vinyl triazine, la 2,4-diméthyl-6-vinyl triazine, la 2-vinyl-4.6-diamino-1.3.5-triazine (CAS 3194-70-5).

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
15 intermédiaire de nature chimique différente.

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
20 intermédiaire de nature chimique différente.

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





(IIb)

dans lesquelles

R et R1 sont tels que définis ci-dessus dans la formule (I)

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,

R₂ est choisi parmi les groupements alkyles, linéaires, ramifiés ou cycliques, de préférence acycliques, en C₁ à C₃₄, de préférence en C₄ à C₃₀, plus préférentiellement en C₆ à C₂₄, encore plus préférentiellement en C₈ à C₂₂,

R₃ est choisi parmi l'hydrogène et le groupement méthyle,

R₄ est choisi parmi le groupe constitué par :

- l'hydrogène ;

- OH ;

- les halogènes, de préférence le brome ; et,

- les chaînes hydrocarbonées, saturées ou insaturées, linéaires, ramifiées ou cycliques, en C₁ à C₃₂, de préférence en C₁ à C₂₄, plus préférentiellement en C₁ à C₁₀, 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,

R₅ et R₆ sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par l'hydrogène et les groupements alkyles en C₁ à C₁₀, de préférence les alkyles en C₁ à C₄, linéaires ou ramifiés, encore plus préférentiellement le groupement méthyle,

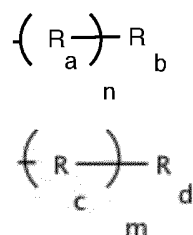
R₇ est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées, de préférence les groupements alkyles, cycliques ou acycliques, saturées ou insaturées, linéaires ou ramifiées, en C₁

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
 5 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
 10 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.

Avantageusement, R est choisi parmi les groupements :

15



20

où R_a, R_b et n sont tels que définis ci-dessus pour la formule (Ia).

et

où R_c, R_d et m sont tels que définis ci-dessus pour la formule (Ib).

25 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.

30 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.

5 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.

10 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.

15 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
20 issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS (en anglais « atmospheric residue 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).

25 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
30 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
35 entre 80 et 90, les RON et MON étant mesurés selon la norme ASTM D 2699-86 ou D 2700-86.

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.

5

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 biodiesels d'origine animale et/ou végétale et les bioéthanol.

10

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.

15

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).

20

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.

25

30

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)

35

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.

5 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.

10 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.

15 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).

20 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.

25 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 »).

30 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.

35 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).

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.

- 5 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.

- 10 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 consommation de carburant et les émissions de polluants.

- 15 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.

- 20 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 ».

- 25 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 liquide organique.

- 30 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 manière à faciliter le mélange du copolymère dans les carburants liquides selon les
35 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 « 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.

5

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.

10

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.

15

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.

20

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.

25

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.

30

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère a, avantageusement, une masse molaire moyenne en poids (M_w) allant de 500 à 30 000 g.mol^{-1} , de préférence de 1000 à 10 000 g.mol^{-1} , plus préférentiellement inférieure ou égale à 4000 g.mol^{-1} , et/ou une masse molaire moyenne en nombre (M_n) allant de 500 à 15 000 g.mol^{-1} , de préférence de 1000 à 10 000 g.mol^{-1} , plus préférentiellement inférieure ou égale à 4000 g.mol^{-1} . Les masses molaires moyennes en nombre et en poids sont mesurées

35

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
15 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 (« Température limite de filtrabilité »), les agents anti-sédimentation, les agents anti-usure et les agents modifiant la conductivité.

20 Parmi ces additifs, on peut citer en particulier :

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 ;

c) Les additifs fluidifiant à froid (CFI en anglais « Cold Flow Improver ») choisi parmi
30 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

25 optimisé en fonction du carburant et/ou du liquide organique de manière à obtenir le meilleur effet sur la propreté moteur.

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

5 (2) un ou plusieurs copolymères tels que décrits précédemment.

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.

15

L'effet sur la propreté du moteur est tel que décrit précédemment dans le cadre de l'utilisation du copolymère.

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 friction, les additifs de lubrification ou additifs d'onctuosité, les agents d'aide à la combustion

35

(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
10 moteur à combustion interne comprend au moins les étapes suivantes :

- 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 atteindre
- 5 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.

Le ou les copolymères peuvent être incorporés dans le carburant, seuls ou en

10 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).

Des méthodes d'évaluation des propriétés détergentes des carburants ont largement

35 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 :

- 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

5 - 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

- 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.

10

Pour les moteurs Essence à injection indirecte :

- 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.

15 Ces méthodes permettent de mesurer les dépôts sur les soupapes d'admission (IVD), les tests étant généralement réalisés sur une essence Eurosuper répondant à la norme EN228.

Pour les moteurs Essence à injection directe :

20 - 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.

25

- 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.

30 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.

35 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).

5 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.

10 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.

15 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.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un copolymère comme additif détergent dans un carburant liquide de moteur à combustion interne, ledit copolymère comprenant au moins un motif
5 répétitif comprenant une fonction ester d'alkyle ou alkyl ester et au moins un motif répétitif comprenant au moins un groupement hydrocarboné comprenant au moins deux atomes d'azote, de préférence au moins trois atomes d'azote.

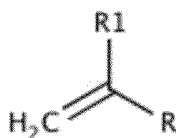
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le copolymère est obtenu
10 par copolymérisation d'au moins :

- un monomère (méth)acrylate d'alkyle (m_a) et,
- un monomère oléfinique (m_b) comprenant au moins un groupement hydrocarboné comprenant au moins deux atomes d'azote, de préférence au moins trois atomes d'azote.

15

3. Utilisation selon la revendication 2, dans laquelle le monomère (méth)acrylate d'alkyle (m_a) est choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C_1 à C_{34} .

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, dans laquelle le
20 monomère vinylique m_b comprenant au moins un groupement hydrocarboné comprenant au moins deux atomes d'azote répond à la formule (I) ci-dessous :



25

(I)

dans laquelle :

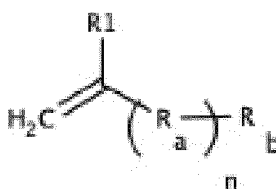
R représente une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, comprenant au moins deux atomes d'azote, de préférence au moins trois atomes d'azote, éventuellement un ou plusieurs substituants hydroxyles et comprenant éventuellement un ou plusieurs groupements choisis parmi : un pont éther –O–, un pont ester –COO–, un pont carbonyle –CO–,

R1 représente H ou CH₃.

35

5. Utilisation selon la revendication 4, dans laquelle les au moins deux atomes d'azote sont présents de façon indépendante dans le groupement R sous forme d'une fonction choisie parmi : une amine -NH_2 , un pont amine -NH- , un pont imine -N= , un pont amidine -N=C-N- ; une fonction nitrile -CN , un pont amide -CONH- , un pont urée -NH-CO-NH- , un pont carbamate -O-CO-NH- et un groupement guanidine, alkyl guanidine, aminoguanidine, biguanidine, polyamine et polyalkylène-polyamine.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans laquelle le monomère (m_b) est représenté par la formule (Ia) :



(Ia)

dans laquelle :

n représente un entier choisi parmi 0 et 1,

15 Ra représente une chaîne alkyle en C1-C12 ou alcényle en C2-C12, linéaire, ramifiée, ou cyclique, comprenant éventuellement un ou plusieurs pont éther -O- , un pont amine -NH- , un pont imine -N= , un pont carbonyle -CO- , un pont ester -COO- , un pont carboxyle -OCO- , un pont amide -CONH- , un pont urée -NH-CO-NH- , un pont carbamate -O-CO-NH- ,

20 Rb représente un hétérocycle azoté comprenant au moins deux atomes d'azote, de préférence au moins trois atomes d'azote,

R1 représente H ou CH_3

7. Utilisation selon la revendication 6, dans laquelle : Ra représente une chaîne alkyle en C1-C8 comprenant éventuellement un pont carbonyle -CO- , et Rb est choisi parmi les cycles comprenant cinq atomes et les cycles comprenant six atomes, ces cycles comprenant deux ou trois atomes d'azote, deux, trois ou quatre atomes de carbone.

8. Utilisation selon l'une des revendications 2 à 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,

5 - un bloc **B₁** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés du monomère oléfinique (m_b).

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le copolymère est mis en œuvre dans un concentré pour carburant
10 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.

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

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

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

20

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, 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.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle le
25 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.

13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour réduire la
30 consommation de carburant du moteur à combustion interne.

14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour limiter ou
réduire ou éviter ou prévenir les émissions de polluants, en particulier, les émissions
35 de particules du moteur à combustion interne.

15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle le moteur à combustion interne est un moteur à allumage commandé.

5 **16.** Utilisation selon la revendication 15, pour limiter ou réduire ou éviter 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.

10

17. Utilisation l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle le moteur à combustion interne est un moteur Diesel.

15 **18.** Utilisation selon la revendication 17, pour limiter ou réduire ou éviter 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.

20 **19.** Utilisation selon la revendication 18, pour limiter ou réduire ou éviter ou prévenir la formation de dépôts liés au phénomène de cokage et/ou les dépôts de type savon et/ou vernis.

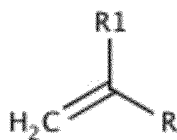
25 **20.** Copolymère susceptible d'être utilisé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, ledit copolymère comprenant au moins un motif répétitif comprenant une fonction ester d'alkyle ou alkyl ester et au moins un motif répétitif comprenant au moins un groupement hydrocarboné comprenant au moins trois atomes d'azote.

30 **21.** Copolymère selon la revendication 20, qui est obtenu par copolymérisation d'au moins :

- un monomère (méth)acrylate d'alkyle (m_a) et,
- un monomère oléfinique (m_b) comprenant au moins un groupement hydrocarboné comprenant au moins trois atomes d'azote.

35

5

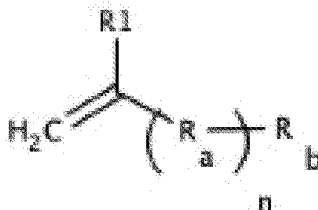


(1)

R représente une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 24 atomes de carbone, comprenant au moins trois atomes d'azote, éventuellement un ou plusieurs substituants hydroxyles et comprenant éventuellement un ou plusieurs groupements choisis parmi : un pont éther –O–, un pont ester –COO–, un pont carbonyle –CO–,

23. Copolymère selon la revendication 22, dans laquelle les au moins trois atomes d'azote sont présents de façon indépendante dans le groupement R sous forme d'une fonction choisie parmi : une amine -NH_2 , un pont amine -NH- , un pont imine -N= , un pont amidine -N=C-N- , une fonction nitrile -CN , un pont amide -CONH- , un pont urée -NH-CO-NH- , un pont carbamate -O-CO-NH- , un groupement guanidine, alkyl guanidine, aminoguanidine, biguanidine, polyamine et polyalkylène-polyamine.

30



(1a)

n représente un entier choisi parmi 0 et 1,

Ra représente une chaîne alkyle en C1-C12 ou alcényle en C2-C12, linéaire, ramifiée, ou cyclique, comprenant éventuellement un ou plusieurs pont éther –O–, un pont amine –NH–, un pont imine –N=, un pont carbonyle –CO–, un pont ester –COO–, un pont carboxyle –OCO–, un pont amide –CONH–, un pont urée –NH–CO–NH–, un pont carbamate –O–CO–NH–,

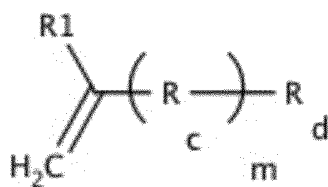
Rb représente un hétérocycle azoté comprenant au moins trois atomes d'azote, R1 représente H ou CH3.

25. Copolymère selon la revendication 24, dans lequel : Ra représente une chaîne alkyle en C1-C8 comprenant éventuellement un pont carbonyle –CO–, et Rb est choisi parmi les cycles comprenant cinq atomes et les cycles comprenant six atomes, ces cycles comprenant trois atomes d'azote, deux, trois ou quatre atomes de carbone.

26. Copolymère selon la revendication 25, dans lequel Rb est un cycle triazole.

27. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 21 à 26, dans lequel le monomère (m_b) est choisi parmi : le 1-vinyl-1,2,3-triazole, le 1-vinyl-1,2,4-triazole, le vinyl benzotriazole, la vinyl-adénine, la vinyl triazine, la 2,4-diméthyl-6-vinyl triazine, la 2-vinyl-4,6-diamino-1,3,5-triazine.

28. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, dans lequel le monomère (m_b) est représenté par la formule (Ib) :



(Ib)

Dans laquelle :

m représente un entier choisi parmi 0 et 1,

Rc représente une chaîne alkyle en C1-C12 ou alcényle en C2-C12, linéaire, ramifiée, ou cyclique, 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 carbonyle –CO–, un pont amide –CONH–, un pont urée –NH–

CO-NH-, un pont carbamate -O-CO-NH-,

Rd représente un groupement choisi parmi les groupements amidine, guanidine, aminoguanidine, biguanidine, polyamine et polyalkylène-polyamine,

R1 représente H ou CH₃.

5

29. Copolymère selon l'une des revendications 21 à 28, dans lequel le copolymère est un copolymère à blocs comprenant au moins :

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

10 - un bloc **B₁** consistant en une chaîne de motifs structuraux dérivés du monomère oléfinique (m_b).

30. Copolymère selon la revendication 29, dans lequel le copolymère est obtenu par polymérisation séquencée, de préférence par polymérisation séquencée et
15 contrôlée et, éventuellement suivie d'une ou plusieurs post-fonctionnalisations.

31. Copolymère selon l'une des revendications 29 et 30, dans lequel le copolymère comprend au moins une séquence de blocs **AB₁**, **AB₁A** ou **B₁AB₁** où lesdits blocs **A** et **B₁** s'enchainent sans présence de bloc intermédiaire de nature
20 chimique différente.

32. Concentré pour carburant comprenant un ou plusieurs copolymères selon l'une quelconque des revendications 20 à 31, en mélange avec un liquide organique, ledit liquide organique étant inerte vis-à-vis du ou des copolymères et miscible audit
25 carburant.

33. Composition de carburant qui comprend :

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

30 (2) un ou plusieurs copolymères tels que définis dans l'une quelconque des revendications 20 à 31.

34. Composition selon la revendication 33, dans laquelle la composition de carburant comprend au moins 5 ppm de copolymère(s) (2).

35



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 819371
FR 1563099

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	US 4 508 882 A (YOSHIDA SHOHEI [JP] ET AL) 2 avril 1985 (1985-04-02)	20-27, 32-34	C10L1/236 C10L10/04
Y	* revendications 1,2; exemples Ref 2, Ref 4 *	1-34	C10L10/18 C10L10/02 C08F220/12
X	US 2012/041040 A1 (MUSA OSAMA M [US] ET AL) 16 février 2012 (2012-02-16)	20-27, 32-34	C08F226/00 C08F293/00
	* alinéa [0169] - alinéa [0172]; exemples 21,22 *		
X	US 2 945 006 A (MINSK LOUIS M) 12 juillet 1960 (1960-07-12)	20-23,28	
	* exemples 14,15 *		
Y	WO 2015/124584 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 27 août 2015 (2015-08-27)	1-34	
	* revendications 1,4,5,22; exemples Test 1, 2; tableau 4 *		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F C10L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 avril 2016		Pöllmann, Klaus	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1563099 FA 819371**

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 **20-04-2016**

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
US 4508882 A	02-04-1985	AUCUN	
US 2012041040 A1	16-02-2012	EP 2405757 A1	18-01-2012
		US 2012041040 A1	16-02-2012
		US 2016083356 A1	24-03-2016
		WO 2010104837 A1	16-09-2010
US 2945006 A	12-07-1960	AUCUN	
WO 2015124584 A1	27-08-2015	FR 3017876 A1	28-08-2015
		TW 201540706 A	01-11-2015
		WO 2015124584 A1	27-08-2015