

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 08.03.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.09.24 Bulletin 24/37.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : TotalEnergies OneTech Société par actions
simplifiée — FR, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE Etablissement Public National à Caractère
Scientifique et Technologique — FR, UNIVERSITE DE BOR-
DEAUX Etablissement Public à Caractère Scientifique, Culturel
et Professionnel — FR et INSTITUT POLYTECHNIQUE DE
BORDEAUX Etablissement Public à Caractère Scientifique,
Culturel et Professionnel — FR.

72 Inventeur(s) : CENACCHI-PEREIRA Ana-Maria,
STITI Assia et TATON Daniel.

73 Titulaire(s) : TotalEnergies OneTech (SAS), CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
(EPST), UNIVERSITE DE BORDEAUX (EPSCP), INS-
TITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX (EPSCP).

74 Mandataire(s) : August Debouzy.

54 ADDITIFS POUR CARBURANTS ET CARBURANTS COMPRENANT LEDIT ADDITIF.

57 L'invention concerne une composition de carburant
comprenant:

- un carburant, et
- au moins un copolymère choisi parmi les polymères
P1, les polymères P2 et leurs mélanges,
les polymères P1 étant obtenus par un procédé impli-
quant des polymérisations par transfert de groupe à l'aide
de monomères choisis parmi les monomères
(méth)acrylates, les monomères styréniques, et leurs mé-
langes, et éventuellement une réticulation à l'aide d'agents
réticulants choisis parmi les monomères di(méth)acrylates,
les monomères divinyl benzène, et leurs mélanges,
les polymères P2 étant obtenus par un procédé impli-
quant au moins une polymérisation radicalaire contrôlée par
transfert de chaîne à l'aide de monomères comportant une
fonction vinylique, et éventuellement une réticulation à l'aide
d'agents réticulants choisis parmi les monomères compor-
tant au moins deux fonctions vinyliques.



Description

Titre de l'invention : ADDITIFS POUR CARBURANTS ET CARBURANTS COMPRENANT LEDIT ADDITIF

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

- [0001] L'invention concerne l'utilisation de copolymères, en particulier de polymères micellaires, comme additifs pour carburant.
- [0002] L'invention concerne également des compositions de carburant comprenant des copolymères, en particulier des polymères micellaires.

ETAT DE LA TECHNIQUE

- [0003] Les carburants liquides de moteurs à combustion interne contiennent des composants pouvant se dégrader au cours du fonctionnement du moteur. La problématique de l'oxydation et des dépôts dans les parties internes des moteurs à combustion est bien connue des motoristes. Il a été montré que l'oxydation et la formation de ces dépôts a des conséquences sur les performances du moteur et notamment a un impact négatif sur la consommation et les émissions de particules.
- [0004] Les progrès de la technologie des additifs de carburant ont permis de faire face à cette problématique.
- [0005] Des additifs dits détergents utilisés dans les carburants ont déjà été proposés pour maintenir la propreté du moteur en limitant les dépôts (effet « keep-clean » en anglais) ou en réduisant les dépôts déjà présents dans les parties internes du moteur à combustion (effet « clean-up » en anglais).
- [0006] La présente invention propose un nouvel additif antioxydant et réducteur de dépôt pour carburant, pour tout type de moteur, notamment les moteurs essence et diesel.

Résumé de l'invention

- [0007] L'invention concerne une composition de carburant comprenant :
- [0008] - un carburant, et
- [0009] - au moins un copolymère choisi parmi les polymères P1, les polymères P2 et leurs mélanges,
- [0010] les polymères P1 étant obtenus par le procédé suivant :
- [0011] a. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CA de monomères comprenant un ou plusieurs monomères A_i , afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA,
- [0012] b. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CB de monomères comprenant un ou plusieurs monomères B_i en présence du premier bloc polymère polyA et en présence d'un solvant S, afin d'obtenir des polymères P1,
- [0013] ledit procédé comprenant éventuellement en outre une étape d'ajout d'un ou

- plusieurs agents réticulant Ci (i) pendant l'étape b) ou (ii) à l'issue de l'étape b),
- [0014] procédé dans lequel :
- [0015] - les monomères Ai et les monomères Bi sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères styréniques, et leurs mélanges,
- [0016] - le cas échéant le ou les agents réticulants Ci sont choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères divinyl benzène, et leurs mélanges ;
- [0017] les polymères P2 étant obtenus par le procédé suivant :
- [0018] a'. mélange d'un polymère polyA' comportant au moins un agent de transfert de chaîne en position terminale avec un ou plusieurs monomères B'i,
- [0019] b'. polymérisation du mélange de l'étape a') par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne en présence d'un solvant S afin d'obtenir des polymères P2,
- [0020] ledit procédé comprenant éventuellement en outre une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant C'i (i) pendant l'étape b') ou (ii) à l'issue de l'étape b'),
- [0021] procédé dans lequel :
- [0022] - le polymère polyA' est obtenu par polymérisation d'un ou plusieurs monomères A'i,
- [0023] - les monomères A'i et les monomères B'i sont choisis parmi les monomères comportant une fonction vinylique,
- [0024] - le cas échéant les monomères C'i sont choisis parmi les monomères comportant au moins deux fonctions vinyliques.
- [0025] Selon un mode de réalisation de l'invention, P1 et P2 sont des polymères micellaires et/ou
- [0026] l'étape b) comprend :
- [0027] - une étape d'ajout du ou des monomère(s) Bi au premier bloc polymère polyA, ledit ajout étant de préférence mis en œuvre de façon continue, et
- [0028] - une étape d'autoassemblage des polymères pour former des polymères micellaires P1;
- [0029] et l'étape b') comprend :
- [0030] - une étape d'ajout du ou des monomère(s) B'i au premier bloc polymère polyA', ledit ajout étant de préférence mis en œuvre de façon continue, et
- [0031] - une étape d'autoassemblage des polymères pour former des polymères micellaires P2.
- [0032] Selon un mode de réalisation de l'invention :
- [0033] - les monomères Ai et les monomères Bi sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères styréniques, et leurs mélanges,
- [0034] - le cas échéant le ou les agents réticulants Ci sont choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères divinyl benzène, et leurs mélanges,
- [0035] - les monomères A'i et les monomères B'i sont choisis parmi les monomères

(méth)acrylates, les monomères (méth)acryliques, les monomères styréniques, et leurs mélanges,

[0036] - le cas échéant le ou les agents réticulants C'i sont choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères di(méth)acryliques, les monomères divinyl benzène, et leurs mélanges.

[0037] Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère, de préférence micellaire, est choisi parmi les polymères P1, de préférence le polymère est exempt de composés soufrés, halogénés et métalliques.

[0038] Selon un mode de réalisation de l'invention, les étapes a) et b) sont mises en œuvre successivement, sans séparation intermédiaire ou l'étape a') comprend une étape de polymérisation du ou des monomères A'i par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne, permettant d'obtenir un polymère polyA'.

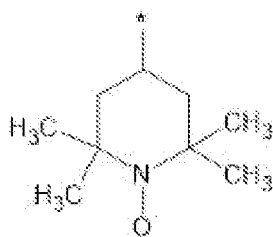
[0039] Selon un mode de réalisation de l'invention, P1 et P2 sont tels que :

[0040] - au moins un monomère Ai ou A'i est choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle, où le groupement alkyle est linéaire ou ramifié et comporte de 1 à 28 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence tous les monomères de la composition CA ou CA' sont choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle, où le groupement alkyle comporte de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20 atomes de carbone, et

[0041] - au moins un monomère Bi ou B'i est choisi parmi les (méth)acrylates comportant un groupement choisi parmi les groupements aromatiques et les groupements aliphatiques comportant au moins un hétéroatome de préférence choisi parmi les atomes d'oxygène ou d'azote, ledit groupement aliphatique étant de préférence un groupement comportant au moins un cycle, ledit groupement aromatique pouvant comprendre un ou plusieurs cycles aromatiques, ledit groupement comportant de préférence de 1 à 24 atomes de carbone et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et/ou de 1 à 40 atomes d'azote.

[0042] Selon un mode de réalisation de l'invention, au moins un monomères Bi ou B'i ou le cas échéant au moins un monomère Ci ou C'i comporte au moins une fonction nitroxyde, de préférence au moins un monomères Bi ou B'i ou le cas échéant au moins un monomère Ci ou C'i comporte au moins un radical TEMPO de formule (4) :

[0043] [Chem.4]



- [0044] où * désigne la liaison avec le reste du monomère Bi ou B'i ou le cas échéant avec le reste du monomère Ci ou C'i.
- [0045] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'étape a) comprend la polymérisation d'un unique monomère A1 afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA1 et l'étape b) comprend la polymérisation de deux monomères B1 et B2, B1 étant différents de B2 ou l'étape a') comprend la polymérisation d'un unique monomère A'1 afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA'1 et l'étape b') comprend la polymérisation de deux monomères B'1 et B'2, B'1 étant différents de B'2.
- [0046] Selon un mode de réalisation de l'invention, le solvant S est un solvant organique, de préférence choisi parmi les huiles de base, les solvants hydrocarbonés non aromatiques, et leurs mélanges, de préférence choisi parmi l'heptane, le toluène, le benzène, l'hexane, le pentane, le cyclohexane, le xylène, ou les isoparaffines, et leurs mélanges.
- [0047] Selon un mode de réalisation de l'invention,
- [0048] - le(s) monomère(s) Ai ou A'i est(sont) choisi(s) choisis parmi le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, et leurs mélanges,
- [0049] - le(s) monomère(s) Bi ou B'i est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de benzyle, 4-méthacryloyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpiperidine 1-oxyl, l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-méthylbenzyl)-4-méthylphényle, et leurs mélanges, et
- [0050] - le cas échéant le(s) monomère(s) Ci ou C'i est(sont) choisi(s) parmi le diméthacrylate d'éthylène glycol, N,N-Bis-(2-hydroxy-3-méthacryloyloxypropoxy)-4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpiperidine 1-oxyl, et leurs mélanges.
- [0051] Selon un mode de réalisation de l'invention, les polymères P1 et P2 sont des polymères micellaires et présentent une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :
- [0052] - les polymères micellaires ont une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 1500 à 50000 g/mol, de préférence de 2000 à 30000 g/mol, de préférence encore de 3000 à 25000 g/mol, et/ou
- [0053] - les polymères micellaires ont un diamètre moyen allant de 20 à 900 nm, de préférence de 50 à 700 nm, et/ou
- [0054] - les polymères micellaires ont une polydispersité allant de 0,05 à 1,0, de préférence de 0,09 à 0,8, et/ou
- [0055] - les copolymères formant les polymères micellaires ont une distribution des masses molaires allant de 1,0 à 3,0, de préférence de 1,1 à 2,5, de préférence de 1,2 à 2,3.
- [0056] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition de carburant comprend :

- [0057] - au moins 70% en poids de carburants, et
- [0058] - de 5 ppm à 5% en poids de copolymères, en particulier de polymères micellaires,
- [0059] par rapport au poids total de la composition de carburant.
- [0060] L'invention concerne également l'utilisation de copolymères comme additifs dans une composition de carburant,
- [0061] les copolymères étant choisis parmi les polymères P1, les polymères P2 et leurs mélanges,
- [0062] les polymères P1 étant obtenus par le procédé suivant :
- [0063] a. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CA de monomères comprenant un ou plusieurs monomères A_i , afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA,
- [0064] b. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CB de monomères comprenant un ou plusieurs monomères B_i en présence du premier bloc polymère polyA et en présence d'un solvant S, afin d'obtenir des polymères P1,
- [0065] ledit procédé comprenant éventuellement en outre une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant C_i (i) pendant l'étape b) ou (ii) à l'issue de l'étape b),
- [0066] procédé dans lequel :
- [0067] - les monomères A_i et les monomères B_i sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères styréniques, et leurs mélanges,
- [0068] - le cas échéant le ou les agents réticulants C_i sont choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères divinyl benzène, et leurs mélanges ;
- [0069] les polymères P2 étant obtenus par le procédé suivant :
- [0070] a'. mélange d'un polymère polyA' comportant au moins un agent de transfert de chaîne en position terminale avec un ou plusieurs monomères B'_i ,
- [0071] b'. polymérisation du mélange de l'étape a') par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne en présence d'un solvant S afin d'obtenir des polymères P2,
- [0072] ledit procédé comprenant éventuellement en outre une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant C'_i (i) pendant l'étape b') ou (ii) à l'issue de l'étape b'),
- [0073] procédé dans lequel :
- [0074] - le polymère polyA' est obtenu par polymérisation d'un ou plusieurs monomères A'_i ,
- [0075] - les monomères A'_i et les monomères B'_i sont choisis parmi les monomères comportant une fonction vinylique,
- [0076] - le cas échéant les monomères C'_i sont choisis parmi les monomères comportant au moins deux fonctions vinyliques.
- [0077] Selon un mode de réalisation de l'invention, les copolymères sont utilisés comme additifs antioxydants et/ou comme additifs réducteurs de dépôts dans une composition de carburant.

- [0078] Selon un mode de réalisation de l'utilisation selon l'invention, les copolymères sont tels que définis dans le cadre de la composition de carburant selon l'invention, lesdits copolymères étant de préférence des polymères micellaires.
- [0079] Dans le cadre de la présente invention, sauf mention contraire, le terme « polymère » désigne à la fois les homopolymères et les copolymères. Les polymères micellaires définis dans l'invention sont des copolymères.
- [0080] Les copolymères, en particulier les polymères micellaires, définis dans l'invention présentent d'excellentes propriétés antioxydantes.
- [0081] Les copolymères, en particulier les polymères micellaires, définis dans l'invention présentent d'excellentes propriétés pour réduire les dépôts.
- [0082] Les copolymères, en particulier les polymères micellaires, obtenus dans l'invention peuvent également être utilisés comme additifs modificateur de frottement.
- [0083] Les copolymères, en particulier les polymères micellaires, de type P1 sont typiquement exempts de soufre, l'utilisation du soufre étant de plus en plus limité dans les carburants.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

- [0084] [Fig.1] montre des résultats d'absorbance UV-Vis.
- [0085] [Fig.2] montre des résultats d'absorbance UV-Vis.
- [0086] [Fig.3] montre des résultats d'absorbance UV-Vis.
- [0087] [Fig.4] montre un spectre RPE.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

- [0088] L'invention concerne l'utilisation de copolymères, en particulier de polymères micellaires, dans des carburants liquides, en particulier de moteur à combustion interne. De préférence, les copolymères, en particulier les polymères micellaires, permettent d'améliorer les propriétés antioxydantes et permettent de réduire les dépôts dans le carburant.
- [0089] L'invention concerne également une composition de carburant comprenant :
- [0090] - un carburant, de préférence issu d'une ou plusieurs sources choisies parmi les sources minérales, animales, végétales et synthétiques,
- [0091] - un ou plusieurs copolymères, en particulier un ou plusieurs polymères micellaires, choisis parmi les polymères P1, les polymères P2 et leurs mélanges.
- [0092] A titre préliminaire on notera que, dans la description et les revendications suivantes, l'expression « compris entre » doit s'entendre comme incluant les bornes citées.
- [0093] Dans le cadre de la présente invention, l'expression « le cas échéant » introduit une caractéristique qui est applicable dans le cas où le procédé comprend une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant Ci.
- [0094] Dans le cadre de la présente invention, l'expression « (méth)acrylate » n'inclut pas

les composés ayant une fonction acide (méth)acrylique.

Polymères P1

- [0095] Les copolymères P1, en particulier les polymères micellaires P1, sont obtenus par un procédé comprenant :
- [0096] a. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CA de monomères comprenant ou plusieurs monomères Ai, afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA,
- [0097] b. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CB de monomères comprenant un ou plusieurs monomères Bi en présence du premier bloc polymère polyA et en présence d'un solvant S, afin d'obtenir des copolymères P1, en particulier les polymères micellaires P1,
- [0098] ledit procédé comprenant éventuellement en outre une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant Ci (i) pendant l'étape b) ou (ii) à l'issue de l'étape b),
- [0099] procédé dans lequel :
- [0100] les monomères Ai et les monomères Bi sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères styréniques, et leurs mélanges,
- [0101] le cas échéant le ou les agents réticulants Ci sont choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères divinyl benzènes, et leurs mélanges.
- [0102] Les copolymères P1, en particulier les polymères micellaires P1, sont obtenus par un procédé mettant en œuvre des étapes de polymérisation par transfert de groupe (GTP) typiquement dans un solvant, dit solvant de polymérisation. Une polymérisation par transfert de groupe est une polymérisation de type ionique de monomères pouvant être mises en œuvre à température ambiante et ne nécessitant pas de conditions aussi strictes que la polymérisation anionique. La GTP est basée sur la répétition de la réaction de Mukaiyama-Michael de formation de liaison carbone-carbone.
- [0103] Typiquement, la GTP est amorcée et se propage par l'addition conjuguée d'un acétal de cétène silylé servant d'amorceur aux monomères entrant, suivie du transfert du groupe trialkylsilyle (par exemple triméthylsilyl) en bout de chaîne.
- [0104] La GTP se distingue d'une polymérisation radicalaire de type RAFT notamment parce que la GTP ne met pas en œuvre de composés soufrés. Ainsi, les polymères micellaires obtenus dans l'invention seront typiquement exempts de soufre, ainsi, les polymères micellaires obtenus dans l'invention se distinguent des polymères obtenus par RAFT.
- [0105] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyAi » correspond au polymère obtenu par polymérisation par GTP du monomère Ai avec le degré de polymérisation impliqué lors de l'étape a).
- [0106] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyBi » correspond au polymère obtenu par polymérisation par GTP du monomère Bi avec le degré de polymérisation

impliqué lors de l'étape b).

[0107] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyA » correspond au polymère obtenu par polymérisation par GTP du ou des monomères Ai lors de l'étape a).

[0108] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyB » correspond au polymère obtenu par polymérisation par GTP du ou des monomères Bi lors de l'étape b).

[0109] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyC » correspond au polymère obtenu par polymérisation par GTP du ou des monomères Ci.

[0110] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyCi » correspond au polymère obtenu par polymérisation par GTP du monomère Ci avec le degré de polymérisation impliqué lors de la réticulation dudit monomère Ci.

[0111] De préférence, les étapes a) et b) sont des étapes successives en « one-pot », sans séparation intermédiaire du milieu réactionnel.

[0112] De préférence, le procédé est mis en œuvre dans un solvant S, dit solvant de polymérisation. De préférence, le solvant est choisi parmi les solvants organiques. A titre d'exemples non limitatifs de solvant de polymérisation, on peut citer les huiles de base, les solvants hydrocarbonés non-aromatiques, et leurs mélanges. Par exemple, le solvant peut être choisi parmi les huiles de base, l'heptane, l'hexane, le pentane, le cyclohexane, le xylène, ou les isoparaffines.

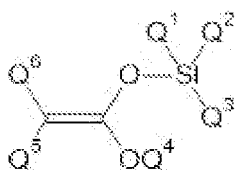
Etape a)

[0113] L'étape a) comprend typiquement une étape d'amorçage à l'aide d'un amorceur, de préférence un amorceur de type alkoxysilane, en présence d'un catalyseur, avant une étape d'ajout du ou des monomères Ai

[0114] De préférence, l'amorceur est choisi parmi les acétals de cétène silylés.

[0115] L'acétal de cétène silylé pouvant être mis en œuvre peut répondre à la formule (1) :

[0116] [Chem.1]



[0117] dans laquelle :

[0118] Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵ et Q⁶ sont indépendamment les uns des autres choisis parmi les alkyles comportant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone.

[0119] L'étape a) est typiquement mise en œuvre en présence d'un catalyseur.

[0120] Le catalyseur peut être choisi parmi les catalyseurs nucléophiles, les bases de Lewis, les acides de Lewis.

[0121] Parmi les catalyseurs nucléophiles, on peut citer les anions suivants : le difluorotriméthylsilicate(IV), le bifluorure d'hydrogène, le fluorure, l'azide, le cyanide, le

4-cyanobenzoate, le 2-nitrobenzoate, le cyanoacétate, le 2,4,6-trichlorophénolate, le 4-méthylbenzenesulfinate, l'acrylate, le biacétate, le bibenzoate, et les cations suivants : le tris(diméthylamino)sulfonium, le tripiperidin-1-ylsulfonium, le tétrabutylammonium, le tétraéthylammonium.

[0122] Parmi les bases de Lewis, on peut citer le 1,3-diisopropyl-imidazol-2-ylidene, le 1,3-di-t-butyl-imidazol-2-ylidène et le 1,3-diisopropyl-4,5-diméthyl-imidazol-2-ylidène.

[0123] Parmi les acides de Lewis, on peut citer le dibromo-zinc, le diéthyl chloro aluminium, le diiodo mercure, le tris(trifluorométhylsulfonyloxy)ytterbium, le tris(trifluorométhylsulfonyloxy)ytterbium triflate, le tris(trifluorométhylsulfonyloxy)scandium ou encore le tetrakis(pentafluorophényl)borate trityl.

[0124] Typiquement, l'amorceur est introduit dans un solvant puis le ou les monomères Ai sont ajoutés dans le solvant comprenant l'amorceur.

[0125] De préférence, l'amorceur et le catalyseur sont mélangés dans un solvant et le ou les monomères Ai sont ajoutés dans le solvant comprenant l'amorceur et le catalyseur.

[0126] Le ou les monomères Ai sont ajoutés de préférence en continu ou semi-continu lors de l'étape a).

[0127] L'étape a) met en œuvre une composition CA de monomère(s) comprenant un ou plusieurs monomères Ai. De préférence, la composition CA est constituée de monomère(s) Ai.

[0128] L'étape a) peut mettre en œuvre un ou plusieurs monomères A1, A2, A3, etc (notés Ai). De préférence dans le cadre de l'invention, un unique monomère A1 est utilisé.

[0129] Le bloc polymère obtenu par polymérisation des monomères Ai sera alors noté polyA.

[0130] A l'issue de l'étape a), un premier bloc polymère polyA est obtenu dans un milieu réactionnel comprenant éventuellement le solvant de polymérisation et le catalyseur. Le solvant de polymérisation éventuellement mis en œuvre lors de l'étape a) pourra alors servir de solvant de polymérisation (solvant S) mis en œuvre lors de l'étape b).

[0131] Le polymère polyA comprendra typiquement l'amorceur.

Etape b)

[0132] L'étape b) met en œuvre une composition CB de monomère(s) comprenant un ou plusieurs monomères Bi. De préférence, la composition CB est constituée de monomère(s) Bi et éventuellement de monomères Ci.

[0133] L'étape b) comprend la mise en contact d'un ou plusieurs monomères Bi avec le premier bloc polymère polyA en présence d'un solvant S.

[0134] De préférence, le ou les monomères Bi sont ajoutés au milieu réactionnel comportant le premier bloc polymère polyA obtenu à l'issue de l'étape a) sans séparation inter-

médiaire.

- [0135] La quantité de solvant peut éventuellement être ajustée, notamment par un ajout de solvant lors de l'étape b), typiquement le même solvant que celui mis en œuvre à l'étape a).
- [0136] De préférence, le catalyseur de l'étape b) est identique au catalyseur de l'étape a), notamment puisque de préférence aucune séparation n'est mise en œuvre entre les deux étapes a) et b).
- [0137] Alternativement, il est possible de prévoir un autre catalyseur lors de l'étape b).
- [0138] Le catalyseur de l'étape b) peut être choisi parmi les catalyseurs nucléophiles, les bases de Lewis, les acides de Lewis.
- [0139] Parmi les catalyseurs nucléophiles, on peut citer les anions suivants : le difluorotriméthylsilicate(IV), le bifluorure d'hydrogène, le fluorure, l'azide, le cyanide, le 4-cyanobenzoate, le 2-nitrobenzoate, le cyanoacétate, le 2,4,6-trichlorophénolate, le 4-méthylbenzenesulfinate, l'acrylate, le biacétate, le bibenzoate, et les cations suivants : le tris(diméthylamino)sulfonium, le tripiperidin-1-ylsulfonium, le tétrabutylammonium, le tétraéthylammonium.
- [0140] Parmi les bases de Lewis, on peut citer le 1,3-diisopropyl-imidazol-2-ylidène, le 1,3-di-t-butyl-imidazol-2-ylidène et le 1,3-diisopropyl-4,5-diméthyl-imidazol-2-ylidène.
- [0141] Parmi les acides de Lewis, on peut citer le dibromo-zinc, le diéthyl chloro aluminium, le diiodo mercure, le tris(trifluorométhylsulfonyloxy)ytterbium, le tris(trifluorométhylsulfonyloxy)ytterbium triflate, le tris(trifluorométhylsulfonyloxy)scandium ou encore le tétrakis(pentafluorophényl)borate trityl.
- [0142] L'étape b) peut mettre en œuvre un ou plusieurs monomères B1, B2, B3, etc (notés Bi). Le bloc polymère obtenu par polymérisation des monomères Bi sera alors noté polyB.
- [0143] Le ou les monomères Bi sont ajoutés de préférence en continu ou semi-continu lors de l'étape b).
- [0144] L'étape b) comprend ainsi typiquement une étape d'ajout des monomères Bi et une étape d'autoassemblage.
- [0145] Avantageusement, le procédé de l'invention permet de former des polymères micellaires et typiquement, l'étape b) comprend :
- [0146] - une étape d'ajout du ou des monomère(s) Bi au premier bloc polymère polyA, ledit ajout étant de préférence mis en œuvre de façon continue, et
- [0147] - une étape d'autoassemblage des polymères pour former des polymères micellaires.

Monomères Ai et Monomères Bi

- [0148] De préférence, les copolymères sont des polymères micellaires. Avantageusement,

selon ce mode de réalisation, au moins un bloc polyAi est un bloc soluble dans le solvant S et au moins un bloc polyBi est un bloc non soluble dans le solvant S.

[0149] Avantageusement, le ou les monomères Ai est/sont choisi(s) de telle sorte qu'au moins un bloc polyAi soit soluble dans le solvant S, alors que le ou les monomères Bi est/sont choisi(s) de telle sorte qu'au moins un bloc polyBi soit non soluble dans le solvant S.

[0150] La différence de solubilité entre les blocs polyAi et polyBi permet lors de l'étape b) de polymérisation par GTP de favoriser la formation de micelles, notamment par auto-assemblage. On parlera alors d'auto-assemblage induit par la polymérisation par transfert de groupe (GTPISA en anglais pour « Group Transfer Polymerization Induced Self-Assembly »).

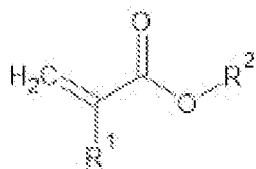
[0151]

[0152] Les monomères Ai et Bi sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères styréniques, et leurs mélanges, de préférence parmi les monomères (méth)acrylates.

[0153] Avantageusement, les monomères Ai et Bi comprennent une unique fonction (méth)acrylate.

[0154] Selon un mode de réalisation, les monomères Ai et Bi sont différents et répondent à la formule (2)

[0155] [Chem.2]



[0156] dans laquelle :

[0157] R¹ représente soit un atome d'hydrogène soit un groupement méthyle,

[0158] R² est un groupement hydrocarboné comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

[0159] Dans le cadre de la présente invention, le groupement hydrocarboné comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes peut être cyclique ou acyclique, linéaire ou ramifié, aliphatique ou aromatique.

[0160] Les hétéroatomes sont avantageusement choisis parmi des atomes d'oxygène et des atomes d'azote.

[0161] Les groupements acides ou hydroxyles sont susceptibles de détruire l'amorceur et le catalyseur mis en œuvre lors de la polymérisation par GTP. Ainsi, avantageusement si les monomères Ai et/ou Bi comportent une fonction hydroxyle, ladite fonction hydroxyle sera protégée avec un groupement protecteur des alcools avant leur mise en œuvre lors de la polymérisation par GTP.

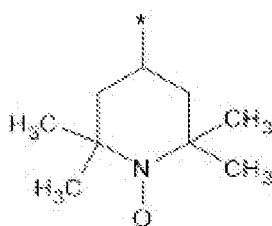
- [0162] Selon un mode de réalisation de la formule (2) :
- [0163] - R² comporte de 1 à 40 atomes de carbone, et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et éventuellement de 1 à 4 atomes d'azote.
- [0164] Selon un mode de réalisation, au moins un monomère A_i, de préférence tous les monomères A_i, est(sont) choisi(s) parmi les monomères répondant à la formule (2) dans laquelle :
- [0165] - R¹ représente soit un atome d'hydrogène soit un groupement méthyle,
- [0166] - R² représente un groupement aliphatique cyclique ou acyclique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 40 atomes de carbone, de préférence R² est un groupement alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20 atomes de carbone.
- [0167] Selon un mode de réalisation, le(s) monomère(s) A_i est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, et leurs mélanges.
- [0168] De préférence, la composition CA est constituée de monomères A_i tels que définis dans la présente invention.
- [0169] Le degré de polymérisation moyen en nombre, ou degré de polymérisation, du bloc polyA va de préférence de 5 à 30, de préférence de 7 à 20.
- [0170] La masse molaire du premier bloc polyA peut être suivie par chromatographie d'exclusion stérique.
- [0171] Selon un mode de réalisation, les monomères B_i est(sont) choisi(s) parmi les monomères répondant à la formule (2) dans laquelle :
- [0172] - R¹ représente soit un atome d'hydrogène soit un groupement méthyle,
- [0173] - R² représente un groupement choisi parmi un groupement aliphatique linéaire, ou ramifié, un groupement aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou hydroxyle, un groupement (hétéro)cyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou hydroxyle, les groupements alkyle comportant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, R² comportant de 1 à 40 atomes de carbone et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et éventuellement de 1 à 4 atomes d'azote.
- [0174] Comme indiqué précédemment, si les monomères B_i comportent une fonction hydroxyle, ladite fonction hydroxyle sera avantageusement protégée avec un groupement protecteur des alcools avant leur mise en œuvre lors de la polymérisation par GTP.
- [0175] Selon un mode de réalisation, au moins un monomère B_i est(sont) choisi(s) parmi les monomères répondant à la formule (2) dans laquelle :
- [0176] - R¹ représente soit un atome d'hydrogène soit un groupement méthyle,
- [0177] - R² représente un groupement choisi parmi les groupements aromatiques et les

groupements aliphatiques comportant au moins un hétéroatome de préférence choisi parmi les atomes d'oxygène ou d'azote, ledit groupement aliphatique étant de préférence un groupement comportant au moins un cycle, ledit groupement aromatique pouvant comprendre un ou plusieurs cycles aromatiques, ledit groupement R² comportant de préférence de 1 à 24 atomes de carbone et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et/ou de 1 à 40 atomes d'azote.

[0178] De préférence, au moins un monomère Bi comporte une fonction nitroxyde. Selon un mode de réalisation, au moins un monomère Bi comporte un groupement TEMPO.

[0179] Le radical TEMPO est un groupement monovalent de formule (4) où le signe * représente la liaison au reste du monomère :

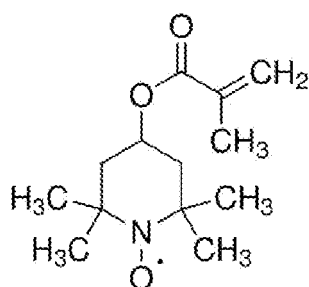
[0180] [Chem.4]



[0181] Selon un mode de réalisation, le(s) monomère(s) Bi est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de butyle (BMA), le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de benzyle (BzMA), 4-méthacryloyloxy-2,2,6,6-tetraméthylpiperidine 1-oxyl (aussi nommé méthacrylate de TEMPO ou TMA), l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-méthylbenzyl)-4-méthylphenyle (BHT-MA), et leurs mélanges.

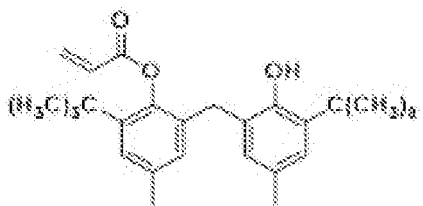
[0182] TMA répond à la formule (6) :

[0183] [Chem.6]



[0184] BHT-MA répond à la formule (7) :

[0185] [Chem.7]



- [0186] Si ce monomère BHT-MA est mis en œuvre dans le polymère P1, alors la fonction hydroxyle sera de préférence protégée lors de sa mise en œuvre pour la polymérisation par GTP. A l'issue du procédé de préparation de P1, la fonction hydroxyle pourra être avantageusement déprotégée. En effet, la fonction hydroxyle permettra d'améliorer l'effet antioxydant des polymères micellaires P1 de l'invention.
- [0187] Le degré de polymérisation moyen en nombre, ou degré de polymérisation, du bloc polyB va de préférence de 3 à 150, de préférence de 4 à 60.
- [0188] La masse molaire du bloc polyB peut être suivie par chromatographie d'exclusion stérique.
- [0189] A l'issue de l'étape b), un deuxième bloc polymère polyB est obtenu, ledit deuxième bloc polyB étant lié au premier bloc polyA.
- [0190] Dans le cadre de l'invention, le bloc polyA sera typiquement différent du bloc polyB. Ainsi avantageusement, le procédé met en œuvre au moins un monomère Ai différent d'au moins un monomère Bi.
- [0191] En l'absence d'ajouts de monomères Ci lors de l'étape b), à l'issue de l'étape b), un copolymère de type polyA-polyB est obtenu, en particulier un polymère micellaire de type polyA-polyB.

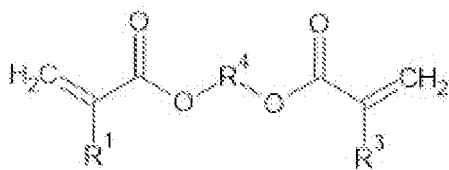
Etape de réticulation

- [0192] Les copolymères P1, en particulier les polymères micellaires P1, peuvent être des polymères réticulés. Le procédé de préparation des copolymères P1, en particulier des polymères micellaires P1, peut éventuellement comprendre une étape de réticulation mise en œuvre à l'aide d'un ou plusieurs agents réticulants Ci. Au cours de cette étape, un ou plusieurs agents réticulants Ci sont ajoutés. Les agents réticulants Ci sont aussi dénommés monomères Ci.
- [0193] Cette étape de réticulation peut être mise en œuvre pendant l'étape b), c'est-à-dire de manière concomitante à la polymérisation par GTP des monomères Bi. Dans ce cas, les monomères Ci sont ajoutés avant la fin de la polymérisation du bloc polyB, par exemple en même temps que les monomères Bi. Selon ce mode de réalisation, à l'issue de l'étape b), un bloc polyBC est obtenu et les polymères micellaires obtenus à la fin du procédé de l'invention sont de type polyA-polyBC. Selon ce mode de réalisation, la composition CB comprenant les monomères Bi pourra comprendre en outre les monomères Ci.
- [0194] Le bloc polyC désigne le bloc obtenu par réticulation du ou des monomères Ci.
- [0195] Selon un autre mode de réalisation, cette étape de réticulation est mise en œuvre après la fin de la polymérisation du bloc polyB. Dans ce cas, les monomères Ci sont ajoutés aux copolymères, en particulier aux polymères micellaires, polyA-polyB. Selon ce mode de réalisation, l'étape de réticulation permet l'obtention d'un bloc polyC et les copolymères P1, en particulier les polymères micellaires P1, obtenus à la fin du

procédé de l'invention sont de type polyA-polyB-polyC.

- [0196] De préférence, l'étape de réticulation comprend une étape de polymérisation par transfert de groupe (GTP) des monomères Ci.
- [0197] De préférence, même lorsque le ou les monomères Ci sont ajoutés après l'étape b), la réticulation est mise en œuvre dans le même solvant S et en présence du même catalyseur que l'étape de polymérisation par GTP de l'étape b).
- [0198] Lorsque le ou les monomères Ci sont ajoutés pendant l'étape b), de manière concomitante avec le ou les monomères Bi, les inventeurs ont observé que la réticulation permettait de favoriser la formation de micelles.
- [0199] Ainsi, pour favoriser la formation de micelles, il est possible de choisir au moins un monomère Ai tel que le bloc polyAi soit soluble dans le solvant S et de choisir une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :
- [0200] - choisir au moins un monomère Bi tel que le bloc polyBi soit soluble dans le solvant S, et/ou
- [0201] - ajouter un ou plusieurs monomères réticulants Ci pendant l'étape b).
- [0202] Selon un mode de réalisation, pour favoriser la formation de micelles, il est possible de choisir chaque monomère Ai de la composition CA tel que le bloc polyAi soit soluble dans le solvant S et de choisir une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :
- [0203] - choisir au moins un monomère Bi tel que le bloc polyBi soit soluble dans le solvant S, et/ou
- [0204] - ajouter un ou plusieurs monomères réticulants Ci pendant l'étape b).
- [0205] Afin de favoriser encore davantage la formation de micelles, les monomères Ci seront de préférence non solubles. Autrement dit, de préférence, le bloc polyCi sera non soluble dans le solvant S, alors que le bloc polyAi sera soluble dans le solvant S.
- [0206]
- [0207] Selon ce mode de réalisation mettant en œuvre des monomères réticulants Ci, des micelles réticulées sont alors obtenues.
- [0208] Les monomères Ci comprennent typiquement au moins deux fonctions polymérisables, par exemple au moins deux fonctions (méth)acrylate ou au moins deux fonctions vinyl benzène.
- [0209] Les monomères Ci peuvent être choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères divinyl benzène, et leurs mélanges, de préférence parmi les monomères di(méth)acrylates.
- [0210] Selon un mode de réalisation, les monomères Ci est(sont) choisi(s) parmi les monomères répondant à la formule (3) :

[0211] [Chem.3]



[0212] dans laquelle :

[0213] R¹ et R³ représentent indépendamment l'un de l'autre soit un atome d'hydrogène soit un groupement méthyle,

[0214] R⁴ est un groupement hydrocarboné comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

[0215] Les groupements acides ou hydroxyles sont susceptibles de détruire l'amorceur et le catalyseur mis en œuvre lors de la polymérisation par GTP. Ainsi, avantageusement si les monomères Ci comportent une fonction hydroxyle, ladite fonction hydroxyle sera protégée avec un groupement protecteur des alcools avant leur mise en œuvre lors de la polymérisation par GTP.

[0216] Selon un mode de réalisation de la formule (3) :

[0217] - R⁴ comporte de 1 à 20 atomes de carbone, et éventuellement de 1 à 6 atomes d'oxygène et éventuellement de 1 à 4 atomes d'azote.

[0218] Selon un mode de réalisation de la formule (3) :

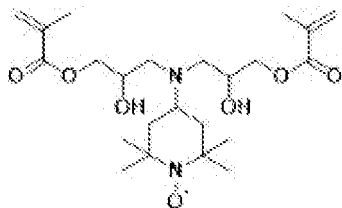
[0219] - R⁴ représente un groupement choisi parmi un groupement aliphatique linéaire, ou ramifié, un groupement aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou hydroxyle, un groupement (hétéro)cyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou hydroxyle, les groupements alkyle comportant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, R⁴ comportant de 1 à 40 atomes de carbone et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et éventuellement de 1 à 4 atomes d'azote.

[0220] Comme indiqué précédemment, si les monomères Ci comportent une fonction hydroxyle, ladite fonction hydroxyle sera avantageusement protégée avec un groupement protecteur des alcools avant leur mise en œuvre lors de la polymérisation par GTP.

[0221] A titre d'exemple de monomères Ci, on peut citer le diméthacrylate d'éthylène glycol, N,N-Bis-(2-hydroxy-3-méthacryloyloxypropoxy)-4-amino-2,2,6,6-tetraméthylpiperidine-1-oxyl (GMA-ATMPO), et leurs mélanges. Le diméthacrylate d'éthylène glycol sera préféré.

[0222] GMA-ATMPO répond à la formule (5) :

[0223] [Chem.5]



[0224] GMA-ATMPO peut être synthétisé selon la procédure décrite dans l'exemple 2 du document US 8,026,295.

[0225] Avantageusement, si ce monomère GMA-ATMPO est mis en œuvre, les fonctions hydroxyle seront protégées lors de sa mise en œuvre dans le procédé d'obtention du polymère P1.

[0226]

[0227] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les monomères Ai et les monomères Bi sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, étant entendu qu'au moins un monomère Bi comporte en outre un radical TEMPO de formule (4).

[0228] Selon un mode de réalisation de l'invention :

[0229] - au moins un monomère Ai est choisi parmi le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, et leurs mélanges, et

[0230] - au moins un monomère Bi est choisi parmi le méthacrylate de butyle (BMA), le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de benzyle (BzMA), 4-méthacryloyloxy-2,2,6,6-tetraméthylpiperidine 1-oxyl (aussi nommé méthacrylate de TEMPO ou TMA), l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-méthylbenzyl)-4-méthylphényle (BHT-MA), et leurs mélanges.

[0231] Selon un mode de réalisation de l'invention :

[0232] - le(s) monomère(s) Ai est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, et leurs mélanges, et

[0233] - le(s) monomère(s) Bi est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de butyle (BMA), le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de benzyle (BzMA), 4-méthacryloyloxy-2,2,6,6-tetraméthylpiperidine 1-oxyl (aussi nommé méthacrylate de TEMPO ou TMA), l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-méthylbenzyl)-4-méthylphényle (BHT-MA), et leurs mélanges.

[0234] Selon un mode de réalisation de l'invention mettant en œuvre un ou plusieurs agents réticulants Ci :

[0235] - le(s) monomère(s) Ai est(sont) choisi(s) choisis parmi le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, et leurs mélanges,

[0236] - le(s) monomère(s) Bi est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de butyle (BMA), le

méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de benzyle (BzMA), 4-méthacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (aussi nommé méthacrylate de TEMPO ou TMA), l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenyle (BHT-MA), et leurs mélanges, et

[0237] - le(s) monomère(s) Ci est(sont) choisi(s) parmi le diméthacrylate d'éthylène glycol, N,N-Bis-(2-hydroxy-3-méthacryloyloxypropoxy)-4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (GMA-ATMPO), et leurs mélanges.

[0238] Les polymères micellaires P1 peuvent être choisis parmi les polymères de structure polyA-polyB, ou polyA-polyBC ou polyA-polyB-polyC.

Polymères P2

[0239] Les copolymères P2, en particulier les polymères micellaires P2, sont obtenus par le procédé suivant :

[0240] a'. mélange d'un polymère polyA' comportant au moins un agent de transfert de chaîne en position terminale avec un ou plusieurs monomères B'i,

[0241] b'. polymérisation du mélange de l'étape a') par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne en présence d'un solvant S afin d'obtenir les copolymères P2, en particulier les polymères micellaires P2,

[0242] ledit procédé comprenant éventuellement en outre une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant C'i (i) pendant l'étape b') ou (ii) à l'issue de l'étape b'),

[0243] procédé dans lequel :

[0244] - le polymère polyA' est obtenu par polymérisation d'un ou plusieurs monomères A'i,

[0245] - les monomères A'i et les monomères B'i sont choisis parmi les monomères comportant une fonction vinylique,

[0246] - le cas échéant les monomères C'i sont choisis parmi les monomères comportant au moins deux fonctions vinyliques.

[0247] Selon un mode de réalisation, le procédé d'obtention des polymères P2 comprend en outre une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant C'i pendant l'étape b') ou à l'issue de l'étape b'),

[0248] le ou les agents réticulants C'i étant choisis parmi les monomères comportant au moins deux fonctions vinyliques.

[0249] Par « monomère comportant au moins une fonction vinylique » au sens de la présente invention, on entend un monomère comportant au moins une double liaison carbone-carbone en position terminale.

[0250] Par « monomère comportant au moins deux fonctions vinyliques » au sens de la présente invention, on entend un monomère comportant au moins deux doubles liaisons carbone-carbone en position terminale.

- [0251] Les copolymères P2, en particulier les polymères micellaires P2, mettent en œuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (en anglais « Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer », ci-après « polymérisation par RAFT »).
- [0252] La polymérisation RAFT repose sur un mécanisme de transfert de chaîne réversible qui se compose de 2 équilibres d'addition-fragmentation mettant en jeu un agent de transfert, généralement un composé soufré.
- [0253] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyA'i » correspond au polymère obtenu par polymérisation par RAFT du ou des monomères A'i avec le degré de polymérisation impliqué lors de l'étape a').
- [0254] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyB'i » correspond au polymère obtenu par polymérisation par RAFT du ou des monomères B'i avec le degré de polymérisation impliqué lors de l'étape b).
- [0255] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyC'i » correspond au polymère obtenu par polymérisation par RAFT du ou des monomères C'i avec le degré de polymérisation impliqué lors de l'étape de réticulation.
- [0256] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyA' » correspond au polymère obtenu par polymérisation par GTP du ou des monomères Ai lors de l'étape a).
- [0257] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyB' » correspond au polymère obtenu par polymérisation par GTP du ou des monomères Bi lors de l'étape b).
- [0258] Dans le cadre de la présente invention, le « bloc polyC » correspond au polymère obtenu par polymérisation par GTP du ou des monomères Ci.
- [0259] L'étape a') comprend la mise à disposition d'un polymère polyA' comportant au moins un agent de transfert de chaîne en position terminale.
- [0260] Typiquement, polyA' est obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée des monomères A'i par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation. Selon ce mode de réalisation, l'étape a') comprend typiquement une étape d'amorçage à l'aide d'un amorceur radicalaire (par exemple de type AIBN: azobisisobutyronitrile) et une étape de transfert de chaîne à l'aide d'un agent de transfert de chaîne (par exemple de type thiocarbonylthio), une étape de réamorçage, une étape d'équilibre de transfert de chaîne et une étape de terminaison irréversible par recombinaison des radicaux.
- [0261] L'étape b') comprend la mise en contact d'un ou plusieurs monomères B'i avec le premier bloc polymère polyA'.
- [0262] Selon un mode de réalisation, le ou les monomères B'i sont ajoutés au milieu réactionnel comportant le premier bloc polymère polyA' obtenu à l'issue de l'étape a') de préparation du bloc polyA' sans séparation intermédiaire.
- [0263] La quantité de solvant peut éventuellement être ajustée, notamment par un ajout de solvant lors de l'étape b'), typiquement le même solvant que celui mis en œuvre à

l'étape a').

[0264] Lors de l'étape b'), il est possible de rajouter un amorceur afin d'accélérer l'étape b').

[0265] Le ou les monomères B'i sont ajoutés de préférence en continu ou semi-continu lors de l'étape b').

[0266] L'étape b') comprend ainsi typiquement une étape d'ajout des monomères B'i et une étape d'autoassemblage.

[0267] Avantageusement, le procédé de l'invention permet de former des polymères micellaires et typiquement, l'étape b') comprend :

[0268] - une étape d'ajout du ou des monomère(s) B'i au premier bloc polymère polyA', ledit ajout étant de préférence mis en œuvre de façon continue, et

[0269] - une étape d'autoassemblage des polymères.

[0270] L'étape b') peut mettre en œuvre un ou plusieurs monomères B'1, B'2, B'3, etc (notés B'i). Le bloc polymère obtenu par polymérisation des monomères B'i sera alors noté polyB'.

[0271] De préférence, les copolymères sont des polymères micellaires. Avantageusement, selon ce mode de réalisation, au moins un bloc polyA'i est un bloc soluble dans le solvant S et au moins un bloc polyB'i est un bloc non soluble dans le solvant S.

[0272] Avantageusement, le ou les monomères A'i est/sont choisi(s) de telle sorte qu'au moins un bloc polyA'i soit soluble dans le solvant, alors que le ou les monomères B'i est/sont choisi(s) de telle sorte qu'au moins un bloc polyB'i soit non soluble dans le solvant.

[0273] La différence de solubilité entre les blocs polyA'i et polyB'i permet lors de l'étape b) de polymérisation par RAFT de favoriser la formation de micelles, notamment par auto-assemblage. On parlera alors d'autoassemblage induite par la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne.

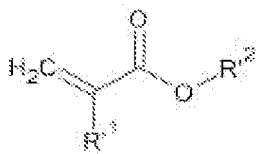
[0274]

[0275] Avantageusement, les monomères Ai et Bi comprennent une unique fonction double liaison carbone-carbone en position terminale.

[0276] Selon un mode de réalisation, les monomères A'i et B'i sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères (méth)acryliques, les monomères styréniques, les monomères esters de vinyle et leurs mélanges, de préférence parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères (méth)acryliques, et leurs mélanges, de préférence encore parmi les monomères méthacrylates, les monomères méthacryliques, et leurs mélanges.

[0277] Selon un mode de réalisation, les monomères A'i et B'i sont différents et répondent à la formule (8) :

[0278] [Chem.8]



[0279] dans laquelle :

[0280] R¹ représente soit un atome d'hydrogène soit un groupement méthyle,

[0281] R² est un groupement hydrocarboné comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

[0282] Dans le cadre de la présente invention, le groupement hydrocarboné comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes peut être cyclique ou acyclique, linéaire ou ramifié, aliphatique ou aromatique.

[0283] Les hétéroatomes sont avantageusement choisis parmi des atomes d'oxygène et des atomes d'azote.

[0284] Selon un mode de réalisation de la formule (8) :

[0285] - R² comporte de 1 à 40 atomes de carbone, et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et éventuellement de 1 à 4 atomes d'azote.

[0286] Selon un mode de réalisation, au moins un monomère A_i, de préférence tous les monomères A_i, est(sont) choisi(s) parmi les monomères répondant à la formule (8) dans laquelle :

[0287] - R¹ représente soit un atome d'hydrogène soit un groupement méthyle,

[0288] - R² représente un groupement aliphatique cyclique ou acyclique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 40 atomes de carbone, de préférence R² est un groupement alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20 atomes de carbone.

[0289] Selon un mode de réalisation, le(s) monomère(s) A_i est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, et leurs mélanges.

[0290] De préférence, la composition CA' est constituée de monomères A_i tels que définis dans la présente invention.

[0291] Le degré de polymérisation moyen en nombre, ou degré de polymérisation, du bloc polyA va de préférence de 5 à 30, de préférence de 7 à 20.

[0292] La masse molaire du premier bloc polyA' peut être suivie par chromatographie d'exclusion stérique.

[0293] Selon un mode de réalisation, les monomères B_i est(sont) choisi(s) parmi les monomères répondant à la formule (8) dans laquelle :

[0294] - R¹ représente soit un atome d'hydrogène soit un groupement méthyle,

[0295] - R² représente un groupement choisi parmi un groupement aliphatique linéaire, ou

ramifié, un groupement aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou hydroxyle, un groupement (hétéro)cyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou hydroxyle, les groupements alkyle comportant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, R'² comportant de 1 à 40 atomes de carbone et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et éventuellement de 1 à 4 atomes d'azote.

[0296] Selon un mode de réalisation, au moins un monomère B'i est(sont) choisi(s) parmi les monomères répondant à la formule (8) dans laquelle :

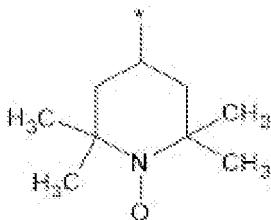
[0297] - R'¹ représente soit un atome d'hydrogène soit un groupement méthyle,

[0298] - R'² représente un groupement choisi parmi les groupements aromatiques et les groupements aliphatiques comportant au moins un hétéroatome de préférence choisi parmi les atomes d'oxygène ou d'azote, ledit groupement aliphatique étant de préférence un groupement comportant au moins un cycle, ledit groupement aromatique pouvant comprendre un ou plusieurs cycles aromatiques, ledit groupement R'² comportant de préférence de 1 à 24 atomes de carbone et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et/ou de 1 à 40 atomes d'azote.

[0299] De préférence, au moins un monomère B'i comporte une fonction nitroxyde. Selon un mode de réalisation, au moins un monomère B'i comporte un groupement TEMPO.

[0300] Le radical TEMPO est un groupement monovalent de formule (4) où le signe * représente la liaison au reste du monomère :

[0301] [Chem.4]



[0302] Selon un mode de réalisation, le(s) monomère(s) B'i est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de butyle (BMA), le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de benzyle (BzMA), 4-méthacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (aussi nommé méthacrylate de TEMPO ou TMA), l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenyle (BHT-MA), et leurs mélanges.

[0303] Le degré de polymérisation moyen en nombre, ou degré de polymérisation, du bloc polyB' va de préférence de 3 à 150, de préférence de 4 à 60.

[0304] La masse molaire du bloc polyB' peut être suivie par chromatographie d'exclusion stérique.

[0305] A l'issue de l'étape b'), un deuxième bloc polymère polyB' est obtenu, ledit deuxième bloc polyB' étant lié au premier bloc polyA'.

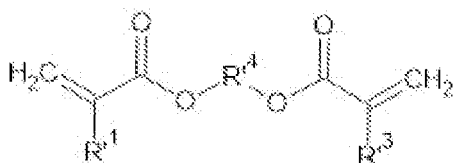
- [0306] Dans le cadre de l'invention, le bloc polyA' sera typiquement différent du bloc polyB'. Ainsi avantageusement, le procédé met en œuvre au moins un monomère A'i différent d'au moins un monomère B'i.
- [0307] En l'absence d'ajouts de monomères C'i lors de l'étape b'), à l'issue de l'étape b'), un copolymère de type polyA'-polyB' est obtenu, en particulier un polymère micellaire de type polyA'-polyB'.

Etape de réticulation

- [0308] Les copolymères P2, en particulier les polymères micellaires P2, peuvent être des polymères réticulés. Le procédé de préparation des copolymères P2, en particulier des polymères micellaires P2, peut éventuellement comprendre une étape de réticulation mise en œuvre à l'aide d'un ou plusieurs agents réticulants C'i. Au cours de cette étape, un ou plusieurs agents réticulants C'i sont ajoutés. Les agents réticulants C'i sont aussi dénommés monomères C'i.
- [0309] Cette étape de réticulation peut être mise en œuvre pendant l'étape b'), c'est-à-dire de manière concomitante à la polymérisation par RAFT des monomères B'i. Dans ce cas, les monomères C'i sont ajoutés avant la fin de la polymérisation du bloc polyB', par exemple en même temps que les monomères B'i. Selon ce mode de réalisation, à l'issue de l'étape b'), un bloc polyB'C' est obtenu et les polymères micellaires obtenus à la fin du procédé de préparation des polymères P2 sont de type polyA'-polyB'C'.
- [0310] Le bloc polyC' désigne le bloc obtenu par réticulation du ou des monomères C'i.
- [0311] Selon un autre mode de réalisation, cette étape de réticulation est mise en œuvre après la fin de la polymérisation du bloc polyB'. Dans ce cas, les monomères C'i sont ajoutés aux copolymères, en particulier aux polymères micellaires polyA'-polyB'. Selon ce mode de réalisation, l'étape de réticulation permet l'obtention d'un bloc polyC' et les copolymères P2, en particulier les polymères micellaires P2, obtenus à la fin du procédé de préparation des polymères micellaires P2 sont de type polyA'-polyB'-polyC'.
- [0312] De préférence, l'étape de réticulation comprend une étape de polymérisation par RAFT des monomères C'i.
- [0313] De préférence, même lorsque le ou les monomères Ci sont ajoutés après l'étape b), la réticulation est mise en œuvre dans le même solvant S que l'étape de polymérisation par RAFT.
- [0314] Lorsque le ou les monomères C'i sont ajoutés pendant l'étape b'), de manière concomitante avec le ou les monomères B'i, les inventeurs ont observé que la réticulation permettait de favoriser la formation de micelles.
- [0315] Ainsi, pour favoriser la formation de micelles, il est possible de choisir au moins un monomère A'i tel que le bloc polyA'i soit soluble dans le solvant S, et de choisir une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- [0316] - choisir au moins un monomère B'i tel que le bloc polyB'i soit soluble dans le solvant S, et/ou
- [0317] - ajouter un ou plusieurs monomères réticulants C'i pendant l'étape b').
- [0318] Selon un mode de réalisation, pour favoriser la formation de micelles, il est possible de choisir chaque monomère Ai de la composition CA tel que le bloc polyAi soit soluble dans le solvant S et de choisir une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :
- [0319] - choisir au moins un monomère Bi tel que le bloc polyBi soit soluble dans le solvant S, et/ou
- [0320] - ajouter un ou plusieurs monomères réticulants Ci pendant l'étape b').
- [0321] Afin de favoriser encore davantage la formation de micelles, les monomères C'i seront de préférence non solubles. Autrement dit, de préférence, le bloc polyC'i sera non soluble dans le solvant S, alors que le bloc polyA'i sera soluble dans le solvant S.
- [0322] Les monomères C'i peuvent être choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères di(méth)acryliques, les monomères di(vinyl)iques, les monomères di(esters de vinyle) et leurs mélanges, de préférence parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères di(méth)acryliques, et leurs mélanges.
- [0323] Selon un mode de réalisation, les monomères C'i est(sont) choisi(s) parmi les monomères répondant à la formule (9) :

[0324] [Chem.9]



- [0325] dans laquelle :
- [0326] R'1 et R'3 représentent indépendamment l'un de l'autre soit un atome d'hydrogène soit un groupement méthyle,
- [0327] R'4 est un groupement hydrocarboné comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.
- [0328] Selon un mode de réalisation de la formule (9) :
- [0329] - R'4 comporte de 1 à 20 atomes de carbone, et éventuellement de 1 à 6 atomes d'oxygène et éventuellement de 1 à 4 atomes d'azote.
- [0330] Selon un mode de réalisation de la formule (9) :
- [0331] - R'4 représente un groupement choisi parmi un groupement aliphatique linéaire, ou ramifié, un groupement aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou hydroxyle, un groupement (hétéro)cyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou hydroxyle, les groupements alkyle comportant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, R'4 comportant de 1 à 40 atomes de carbone et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et éventuellement de 1 à 4

atomes d'azote.

- [0332] A titre d'exemple de monomères C'i, on peut citer le diméthacrylate d'éthylène glycol, N,N-Bis-(2-hydroxy-3-méthacryloyloxypropoxy)-4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl (GMA-ATMPO), et leurs mélanges.
- [0333] Selon un mode de réalisation, au moins un monomère C'i comporte une fonction nitroxyde. Selon un mode de réalisation, au moins un monomère C'i est N,N-Bis-(2-hydroxy-3-méthacryloyloxypropoxy)-4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl (GMA-ATMPO).
- [0334] Si les monomères A'i, B'i et/ou C'i comportent des fonctions acides ou hydroxyles, lesdites fonctions n'ont pas besoin d'être protégées lors de la polymérisation par RAFT.
- [0335] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les monomères A'i et les monomères B'i sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères (méth)acryliques, les monomères styréniques, et leurs mélanges, étant entendu qu'au moins un monomère B'i comporte en outre un radical TEMPO de formule (4).
- [0336] Selon un mode de réalisation de l'invention :
- [0337] - le(s) monomère(s) A'i est(sont) choisi(s) choisis parmi le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, et leurs mélanges, et
- [0338] - le(s) monomère(s) B'i est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de butyle (BMA), le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de benzyle (BzMA), 4-méthacryloyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpiperidine 1-oxyl (aussi nommé méthacrylate de TEMPO ou TMA), l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-méthylbenzyl)-4-méthylphényle (BHT-MA), et leurs mélanges.
- [0339] Selon un mode de réalisation de l'invention mettant en œuvre un ou plusieurs agents réticulants C'i :
- [0340] - le(s) monomère(s) A'i est(sont) choisi(s) choisis parmi le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, et leurs mélanges,
- [0341] - le(s) monomère(s) B'i est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de butyle (BMA), le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de benzyle (BzMA), 4-méthacryloyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpiperidine 1-oxyl (aussi nommé méthacrylate de TEMPO ou TMA), l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-méthylbenzyl)-4-méthylphényle (BHT-MA), et leurs mélanges, et
- [0342] - le(s) monomère(s) C'i est(sont) choisi(s) parmi le diméthacrylate d'éthylène glycol, N,N-Bis-(2-hydroxy-3-méthacryloyloxypropoxy)-4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyl (GMA-ATMPO), et leurs mélanges.
- [0343] Les polymères micellaires P2 peuvent être choisis parmi les polymères de structure

polyA'-polyB', ou polyA'-polyB'C' ou polyA'-polyB'-polyC'.

- [0344] Les polymères micellaires P2 comportant au moins un atome de soufre, provenant de la polymérisation radicalaire par transfert de chaîne.

Polymères P1 et P2

- [0345] Les copolymères, en particulier les polymères micellaires, mis en œuvre dans l'invention présentent de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 1500 à 50000 g/mol, de préférence de 2000 à 25000 g/mol.
- [0346] La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) peut être déterminée par chromatographie d'exclusion stérique, en utilisant des étalons de polystyrène.
- [0347] Les copolymères obtenus par le procédé d'obtention de P1 ou P2 présentent de préférence une distribution des masses molaires allant de 1,0 à 3,0, de préférence de 1,0 à 2,7, de préférence de 1,1 à 2,5. La distribution des masses molaires peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique. Elle est déterminée par rapport aux copolymères qui forment le polymère micellaire.
- [0348] Les copolymères P1 et P2 mis en œuvre dans l'invention sont avantageusement sous forme de micelles. La taille des polymères micellaires mis en œuvre dans l'invention va de préférence de 20 à 900 nm, de préférence de 50 à 700 nm.
- [0349] La taille des polymères micellaires, aussi nommée diamètre moyen des polymères micellaires, peut être déterminée par une méthode de diffusion dynamique de la lumière (en anglais « Dynamic light scattering »).
- [0350] Les polymères micellaires obtenus par le procédé présentent de préférence une polydispersité allant de 0,05 à 1,0, de préférence de 0,09 à 0,8. La polydispersité correspond à la distribution des tailles des micelles. La polydispersité peut être mesurée par méthode de diffusion dynamique de la lumière (en anglais « Dynamic light scattering »).
- [0351] Les polymères micellaires définis dans l'invention sont typiquement sous forme de particules, en particulier de nanoparticules.
- [0352] Ainsi les polymères micellaires peuvent être sous forme de sphères, de fibres ou de vésicules. De préférence sous forme de sphères.
- [0353] De préférence, les copolymères, en particulier les polymères micellaires, de l'invention ne comprennent pas de fonctions ammonium quaternaire.

Carburant

- [0354] Le carburant est avantageusement un carburant liquide. De préférence, le carburant est 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.
- [0355] Le carburant liquide est, de préférence, choisi parmi les carburants hydrocarbonés et

les carburants non essentiellement hydrocarbonés, seuls ou en mélange.

[0356] On entend par carburant hydrocarboné, un carburant constitué d'un ou de plusieurs composés constitués uniquement de carbone et d'hydrogène.

[0357] On entend par carburant non essentiellement hydrocarboné, un carburant constitué d'un ou de plusieurs composés constitués non essentiellement de carbone et d'hydrogène c'est-à-dire qui contiennent également d'autres atomes, en particulier des atomes d'oxygène.

[0358] Les carburants hydrocarbonés comprennent notamment des distillats moyens de température d'ébullition allant de 100 à 500°C ou les distillats plus légers ayant une température d'ébullition dans la gamme des essences. Ces distillats peuvent par exemple être choisis parmi les distillats obtenus par distillation directe d'hydrocarbures bruts, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, les distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type

[0359] 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).

[0360] Avantageusement, le carburant hydrocarboné est choisi parmi les essences et les gazoles.

[0361] Les essences comprennent, en particulier, toutes compositions de carburant pour moteur par allumage commandé disponibles dans le commerce. On peut citer à titre d'exemple représentatif, les essences répondant à la norme NF EN 228. Les essences ont généralement des indices d'octane suffisamment élevés pour éviter le phénomène de cliquetis. Typiquement, les carburants de type essence commercialisés en Europe, conformes à la norme NF EN 228 ont un indice d'octane moteur (MON en anglais « Motor Octane Number ») supérieur à 85 et un indice d'octane recherche (RON en anglais « Research Octane Number ») d'un minimum de 95. Les carburants de type essence ont, généralement, un RON allant de 90 à 100 et un MON allant de 80 à 90, les RON et MON étant mesurés selon la norme ASTM D 2699-86 ou D 2700-86.

[0362] 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.

[0363] Les carburants non essentiellement hydrocarbonés comprennent notamment les 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 bio diesels d'origine animale et/ou végétale et les bio éthanol.

- [0364] Les mélanges de carburant hydrocarboné et de carburant non essentiellement hydrocarboné sont typiquement les gazoles de type Bx ou les essences de type Ex.
- [0365] On entend par gazole de type Bx pour moteur Diesel, un carburant gazole qui contient x% (v/v) d'esters d'huiles végétales ou animale (y compris huiles de cuisson usagées) transformés par un procédé chimique appelé transestérification, obtenu en faisant réagir cette huile avec un alcool afin d'obtenir des esters d'acide gras (EAG). Avec le méthanol et l'éthanol, on obtient, respectivement, des esters méthyliques d'acides gras (EMAG) et des esters éthyliques d'acides gras (EEAG). La lettre "B" suivie par un nombre indique le pourcentage d'EAG contenu dans le gazole. Ainsi, un B99 contient 99% de EAG et 1 % de distillais moyens d'origine fossile (source minérale), le B20, 20% de EAG et 80% de distillais moyens d'origine fossile etc.... On distingue donc les gazoles de type Bo qui ne contiennent pas de composés oxygénés, des gazoles de type Bx 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 B 100.
- [0366] On entend par essence de type Ex pour moteur par allumage commandé, un carburant essence qui contient x% (v/v) d'oxygénés, généralement de l'éthanol, du bioéthanol et/ ou l'éthyl-tertio-butyl- éther (ETBE).
- [0367] 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 à 10 ppm et avantageusement sans soufre.

Composition de carburant

- [0368] Avantageusement, la composition de carburant comprend :
- [0369] - au moins 70% en poids de carburants, et
- [0370] - de 5 ppm à 5% en poids de copolymères P1 et/ou P2, en particulier de polymères micellaires P1 et/ou P2,
- [0371] par rapport au poids total de la composition de carburant.
- [0372] De préférence, la teneur en copolymères, en particulier en polymères micellaires, va de 10 ppm à 2000 ppm, de préférence encore de 20 ppm à 1000 ppm en poids, par rapport au poids total de la composition de carburant.
- [0373] Outre les polymères P1 et/ou P2 mis en oeuvre selon l'invention décrits ci-dessus, la composition de carburant peut également comprendre un ou plusieurs autres additifs différents desdits copolymères. Ces additifs sont notamment 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 (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/ou les agents modifiant la conductivité.

[0374] Parmi ces additifs, on peut citer en particulier :

[0375] 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 ;

[0376] 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 EP861 882, EP663000, EP736590 ;

[0377] c) Les additifs fluidifiants à froid (CFI en anglais « Cold Flow Improver ») choisis parmi les copolymères d'éthylène et d'ester insaturé, tels que copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA), éthylène/propionate de vinyle (EVP), éthylène/éthanoate de vinyle (EVE), éthylène/méthacrylate de méthyle (EMMA), et éthylène/fumarate d'alkyle décrits, par exemple, dans les documents US3048479, US3627838, US3790359, US396196 1 et EP261957.

[0378] 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.

[0379] 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 ;

[0380] 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.

[0381] 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.

[0382] Ces autres additifs sont en général ajoutés en quantité allant de 10 à 1 000 ppm (chacun), de préférence de 100 à 1 000 ppm en poids dans la composition de carburant.

[0383] Selon un mode de réalisation particulier, une composition de carburant est préparée selon tout procédé connu en additivant le carburant décrit précédemment avec au moins un copolymère, en particulier au moins un polymère micellaire, tel que décrit ci-

dessus.

- [0384] Le copolymère, en particulier le polymère micellaire, peut être mis en mélange avec la composition de carburant sous la forme d'un concentré d'additifs en association avec au moins un additif différent des copolymères P1 et P2 définis dans l'invention.
- [0385] Le concentré d'additifs peut, typiquement, comprendre un ou plusieurs autres additifs tels que listés ci-dessus.

Utilisations

- [0386] Les copolymères P1 et P2, en particulier les polymères micellaires P1 et P2, définis selon l'invention peuvent être utilisés comme additifs dans une composition de carburant, en particulier comme additifs antioxydants ou réducteurs de dépôt dans une composition de carburant.
- [0387] L'invention concerne également l'utilisation des copolymères P1 et P2, en particulier des polymères micellaires P1 et P2, définis selon l'invention dans une composition de carburant, en particulier comme additifs antioxydants ou réducteurs de dépôt dans une composition de carburant.
- [0388] L'effet antioxydant permet généralement de retarder la dégradation de la composition en service. Cette dégradation peut notamment se traduire par la formation de dépôts, par la présence de boues ou par une augmentation de la viscosité de la composition.
- [0389] Avantageusement, lorsque les copolymères P1 et P2, en particulier les polymères micellaires P1 et P2, selon l'invention sont mis en œuvre comme additifs antioxydants ou réducteurs de dépôt dans une composition de carburant, lesdits polymères présentent au moins un motif comportant une fonction nitroxyde, par exemple un motif comportant un groupement TEMPO (radical de formule (4)).
- [0390] La présente invention concerne également un procédé de maintien de la propreté et/ou de nettoyage d'au moins une des parties internes d'un moteur à combustion interne, comprenant au moins les étapes suivantes :
- [0391] - la préparation d'une composition de carburant par additivation d'un carburant avec un ou plusieurs copolymères P1 et/ou P2, en particulier un ou plusieurs polymère(s) micellaires P1 et/ou P2 selon l'invention,
- [0392] - la combustion de ladite composition de carburant dans ledit moteur à combustion interne.
- [0393] Selon un mode de réalisation particulier, le moteur à combustion interne est un moteur à allumage commandé, de préférence à injection directe (DISI).
- [0394] 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).
- [0395] L'invention concerne également un procédé de préparation d'un carburant comprenant :

- [0396] - une étape de préparation d'un copolymère choisi parmi les polymères P1, les polymères P2, et leur mélange,
- [0397] - une étape d'introduction du polymère micellaire dans un carburant.
- [0398] Les polymères P1 et P2 sont tels que définis ci-dessus dans la présente invention et le carburant est tel que défini ci-dessus dans la présente invention. En particulier, les polymères P1 et P2 sont avantageusement des polymères micellaires, tels que définis ci-dessus.

EXEMPLES

- [0399] Dans la suite de la présente description, des exemples sont donnés à titre illustratif de la présente invention et ne visent en aucun cas à en limiter la portée.
- [0400] Les matériaux suivants ont été utilisés :
- [0401] MTS = 1-Methoxy-1-(triméthylsilox)-2-methylpropène
- [0402] TBABB = Bibenzoate de tétrabutylammonium
- [0403] LMA = méthacrylate de lauryle
- [0404] MMA = méthacrylate de méthyle
- [0405] BzMA = méthacrylate de benzyle
- [0406] TMA = méthacrylate de TEMPO
- [0407] EGDMA = diméthacrylate d'éthylène glycol
- [0408] THF = tétrahydrofurane
- [0409] huile de base 1 = huile de base minérale du Groupe III
- [0410] Les analyses ont été mises en œuvre de la façon suivantes :
- [0411] Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés dans le CDCl_3 à 400 MHz à température ambiante et le CDCl_3 a été utilisé comme référence interne ($\delta = 7,26$ ppm).
- [0412] Les masses molaires des polymères ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) en utilisant le tétrahydrofurane (THF) comme éluant. Les polymères ont été séparés sur trois colonnes de gel (300 x 7,8 mm) (limites d'exclusion de 1000 Da à 400 000 Da). La température des colonnes a été maintenue à 40°C.
- [0413] Le diamètre moyen (z , en nm) et l'indice de polydispersité (PDI) des polymères micellaires ont été déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DLS) avec un Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments (Malvern, UK) fonctionnant avec une source laser He-Ne (longueur d'onde 633 nm, angle de diffusion 90°). Les fonctions de corrélation ont été analysées par la méthode du cumulant. Les dispersions ont été analysées à 0.5 w/w% dans du *n*-heptane à 25°C. Systématiquement, trois mesures de 15 passages ont été effectuées pour assurer la fiabilité des données.
- [0414] Dans les exemples, des polymères micellaires de type P1 ont été synthétisés et évalués.
- [0415] Exemple 1 : procédé de préparation de polymères micellaires PM1

- [0416] Le procédé est mis en œuvre à température ambiante.
- [0417] Etape a) : polymérisation par GTP pour obtenir le bloc polyA
- [0418] Des Schlenks de 10 ml pré-séchés ont d'abord été introduits dans une boîte à gants remplie d'Argon.
- [0419] MTS (1 équivalent, 1.10^{-4} mol, 0,02 ml), TBABB (0,1 équivalent, 1.10^{-5} mol, 0,2 M dans THF, 0,05 ml) et *n*-heptane (0,7 ml), ont été ajoutés dans un ballon Schlenk sec de 10 ml.
- [0420] Après 5 minutes d'agitation, le LMA (15 équivalents, $1,5.10^{-3}$ mol, 0,44 ml) a été ajouté goutte à goutte en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Les polymérisations ont été réalisées en boîte à gants et suivies par spectroscopie RMN ^1H et SEC. Un premier bloc polymère PLMA (polyméthacrylate de lauryle) est obtenu avec un degré de polymérisation de 15.
- [0421] Etape b) : polymérisation par GTP pour obtenir polyA- polyB
- [0422] Le *n*-heptane (1,25 ml) a été ajouté après la conversion complète du premier bloc PLMA (90 min). Le BzMA (25 équivalents, $2,5.10^{-3}$ mol, 0,42 ml) a ensuite été ajouté goutte à goutte sur le PLMA, à l'aide d'un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Un échantillon a été prélevé après 90 minutes de réaction et analysé pour vérifier l'achèvement de la réaction. Le Schlenk a finalement été sorti de la boîte à gants et exposé à l'air libre afin de stopper la polymérisation pour une analyse ultérieure.
- [0423] Le bloc polyB ainsi obtenu comporte 25 unités BzMA.
- [0424] Le polymère micellaire PM1 présente une structure dénommée PLMA-PBzMA. Il s'agit d'une structure de type polyA-polyB.
- [0425] Exemple 2 : procédé de préparation de polymères micellaires PM2
- [0426] Le procédé est mis en œuvre à température ambiante.
- [0427] Etape a) : polymérisation par GTP pour obtenir le bloc polyA
- [0428] Des Schlenks de 10 ml pré-séchés ont d'abord été introduits dans une boîte à gants remplie d'Argon.
- [0429] MTS (1 équivalent, 1.10^{-4} mol, 0,02 ml), TBABB (0,1 équivalent, 1.10^{-5} mol, 0,2 M dans THF, 0,05 ml) et *n*-heptane (0,55 ml), ont été ajoutés dans un ballon Schlenk sec de 10 ml.
- [0430] Après 5 minutes d'agitation, le LMA (9 équivalents, $0,9.10^{-3}$ mol, 0,26 ml) a été ajouté goutte à goutte en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Les polymérisations ont été réalisées en boîte à gants et suivies par spectroscopie RMN ^1H et SEC. Un premier bloc polymère PLMA (polyméthacrylate de lauryle) est obtenu avec un degré de polymérisation de 9.
- [0431] Etape b) : polymérisation par GTP pour obtenir polyA-polyB
- [0432] Le *n*-heptane (2,75 ml) a été ajouté après la conversion complète du premier bloc PLMA (90 min). Une solution contenant du MMA (40 équivalents, 4.10^{-3} mol, 0,42

ml), du TMA (7 équivalents, $0,7 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,168 g) dans du toluène (0,25 ml) a ensuite été ajoutée goutte à goutte sur le PLMA, en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Un échantillon a été prélevé après 48 heures de réaction et analysé pour vérifier l'achèvement de la réaction. Le Schlenk a finalement été sorti de la boîte à gants et exposé à l'air libre afin de stopper la polymérisation pour une analyse ultérieure.

- [0433] Le bloc polyB ainsi obtenu comporte 40 unités MMA et 7 unités TMA.
- [0434] Le polymère micellaire PM2 présente une structure dénommée PLMA-PMMA-PTMA. Il s'agit d'une structure de type polyA-polyB.
- [0435] Un polymère PM2' a également été synthétisé selon le même protocole que PM2 mais en remplaçant l'heptane par une huile de base du Groupe III.
- [0436] Le polymère micellaire PM2' présente également une structure dénommée PLMA-PMMA-PTMA, avec le même degré de polymérisation pour chacun des monomères.
- [0437] Exemple 3 : procédé de préparation de polymères micellaires PM3
- [0438] Le procédé est mis en œuvre à température ambiante.
- [0439] Etape a) : polymérisation par GTP pour obtenir le bloc polyA
- [0440] Des Schlenks de 10 ml pré-séchés ont d'abord été introduits dans une boîte à gants remplie d'Argon.
- [0441] MTS (1 équivalent, $1 \cdot 10^{-4}$ mol, 0,02 ml), TBABB (0.1 équivalent, $1 \cdot 10^{-5}$ mol, 0,2 M dans THF, 0,05 ml) et *n*-heptane (0,55 ml), ont été ajoutés dans un ballon Schlenk sec de 10 ml.
- [0442] Après 5 minutes d'agitation, le LMA (9 équivalents, $0,9 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,26 ml) a été ajouté goutte à goutte en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Les polymérisations ont été réalisées en boîte à gants et suivies par spectroscopie RMN ^1H et SEC. Un premier bloc polymère PLMA (polyméthacrylate de lauryle) est obtenu avec un degré de polymérisation de 9.
- [0443] Etape b) : polymérisation par GTP pour obtenir le bloc polyB
- [0444] Le *n*-heptane (2,75 ml) a été ajouté après la conversion complète du premier bloc PLMA (90 min). Une solution contenant du MMA (40 équivalents, $4 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,42 ml), du TMA (7 équivalents, $0,7 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,168 g) dans du toluène (0,25 ml) a ensuite été ajoutée goutte à goutte sur le PLMA, en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Un échantillon a été prélevé après 48 heures de réaction et analysé pour vérifier l'achèvement de la réaction. Le bloc polyB ainsi obtenu comporte 40 unités MMA et 7 unités TMA.
- [0445] A l'issue de l'étape b), un polymère micellaire de structure dénommée PLMA-PMMA-PTMA est obtenu.
- [0446] Etape c) : réticulation par GTP pour obtenir le bloc polyC
- [0447] Après conversion complète du polymère de structure PLMA-PMMA-TMA, une

solution de EGDMA (2 équivalents, $0,2 \cdot 10^{-3}$ mol dans 0,25 ml de *n*-heptane) est ajoutée goutte-à-goutte en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Un échantillon a été prélevé après 1,5 heures de réaction et analysé pour vérifier l'achèvement de la réaction.

[0448] Le Schlenk a finalement été sorti de la boîte à gants et exposé à l'air libre afin de stopper la polymérisation pour une analyse ultérieure.

[0449] Le bloc polyC ainsi obtenu comporte 5 unités EGDMA.

[0450] Le polymère micellaire PM3 présente une structure dénommée PLMA-PMMA-PTMA-PEGDMA. Le polymère PM3 est un polymère réticulé.

[0451] Exemple 4 : procédé de préparation de polymères micellaires PM4

[0452] Le procédé est mis en œuvre à température ambiante.

[0453] Etape a) : polymérisation par GTP pour obtenir le bloc polyA

[0454] Des Schlenks de 10 ml pré-séchés ont d'abord été introduits dans une boîte à gants remplie d'Argon.

[0455] MTS (1 équivalent, $1 \cdot 10^{-4}$ mol, 0,02 ml), TBABB (0,1 équivalent, $1 \cdot 10^{-5}$ mol, 0,2 M dans THF, 0,05 ml) et une huile de base 1 (0,55 ml), ont été ajoutés dans un ballon Schlenk sec de 10 ml.

[0456] Après 5 minutes d'agitation, le LMA (9 équivalents, $0,9 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,26 ml) a été ajouté goutte à goutte en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Les polymérisations ont été réalisées en boîte à gants et suivies par spectroscopie RMN ^1H et SEC. Un premier bloc polymère PLMA (polyméthacrylate de lauryle) est obtenu avec un degré de polymérisation de 9.

[0457] Etape b) : polymérisation par GTP pour obtenir polyA-polyB

[0458] L'huile de base 1 (2,75 ml) a été ajoutée après la conversion complète du premier bloc PLMA (90 min). Une solution contenant du MMA (12 équivalents, $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,11 ml), du TMA (2 équivalents, $0,2 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,048 g) dans du toluène (0,25 ml) a ensuite été ajoutée goutte à goutte sur le PLMA, en utilisant un pousse-seringue à un débit de 0,007 ml/min. Un échantillon a été prélevé après 48 heures de réaction et analysé pour vérifier l'achèvement de la réaction. Le Schlenk a finalement été sorti de la boîte à gants et exposé à l'air libre afin de stopper la polymérisation pour une analyse ultérieure.

[0459] Le bloc polyB ainsi obtenu comporte 12 unités MMA et 2 unités TMA.

[0460] Le polymère micellaire PM4 présente une structure dénommée PLMA-PMMA-PTMA. Il s'agit d'une structure de type polyA-polyB.

Exemple 5 : Paramètres des polymères micellaires

[0461] Le tableau 2 ci-dessous rassemble les propriétés de polymères micellaires préparés dans les exemples 1 à 4.

[0462] [Tableaux2]

	Mn (g/mol)	Distribution des masses molaires	Diamètre moyen (nm)	Indice de polydispersité (PDI)
PM1	11580	1,27	60	0,258
PM2	9179	1,59	80	0,232
PM2'	10200	1,96	521	0,525
PM3	24160	2,46	313	0,251
PM5	5019	1,31	209	0,137

[0463] Exemple 6 : Mesure des propriétés antioxydantes des polymères micellaires.

[0464] Dans cet exemple, le polymère micellaire mis en œuvre est le polymère PM2 de l'exemple 2.

[0465] Les propriétés antioxydantes ont été déterminées en utilisant la phénylhydrazine comme molécule modèle pour surveiller l'activité antioxydante des polymères micellaires.

[0466] Dans cet exemple, des mesures de spectrométrie UV ont été mis en œuvre.

[0467] La solution test ST a été préparée de la façon suivante : 2,5 μ L de phénylhydrazine ont été ajoutée à température ambiante à 2 mL d'une solution de TEMPO dans du *n*-heptane (1,75 mmol/L).

[0468] La solution contrôle SC1 a été préparée de la façon suivante : 2,5 μ L de phénylhydrazine ont été ajoutée à température ambiante à 2 mL d'une solution de *n*-heptane.

[0469] La solution contrôle SC2 est une solution de TEMPO dans du *n*-heptane (1,75 mmol/L).

[0470] La solution de polymères micellaires SPM2 a été préparée de la façon suivante : 2,5 μ L de phénylhydrazine ont été ajoutée à température ambiante à un échantillon de polymères micellaires PM2 (0,5 mL, 0,042 mmol/L dans du *n*-heptane).

[0471] La solution contrôle SC3 a été préparée de la façon suivante : 2,5 μ L de phénylhydrazine ont été ajoutée à température ambiante à 0,5 mL d'une solution de *n*-heptane.

[0472] La solution contrôle SC4 est une solution de PM2 dans de l'heptane (0,5 mL, 0,042 mmol/L).

[0473] La solution de polymères micellaires SPM2' a été préparée de la façon suivante : 2,5 μ L de phénylhydrazine ont été ajoutée à température ambiante à un échantillon de polymères micellaires PM2 (0,5 mL, 0,042 mmol/L dans du THF).

[0474] La solution contrôle SC5 a été préparée de la façon suivante : 2,5 μ L de phénylhydrazine ont été ajoutée à température ambiante à 0,5 mL d'une solution de THF.

- [0475] La solution contrôle SC6 est une solution de PM2 dans du THF (0,5 mL, 0,042 mmol/L).
- [0476] Lors de l'ajout de la phénylhydrazine (PH), une décoloration est observée. La décoloration vient de la formation d'hydroxylamine (oxydation du PH) qui est incolore. Par conséquent, le TEMPO est réduit.
- [0477] Cette décoloration est visible pour ST, pour SPM2 et pour SPM2'. Ces essais montrent que les polymères micellaires PM2 ont une activité antioxydante.
- [0478] Cinq minutes après le mélange, les mesures de spectrométrie UV-Vis sont effectuées. Les mesures d'absorption par spectroscopie sont mises en œuvre en utilisant un spectrophotomètre Cary 100 UV-visible de Agilent Technologies.
- [0479] Les [Fig.1] à [Fig.3] montrent l'absorbance des solutions ST, SPM2 et SPM2'.
- [0480] Dans ces Figures, on peut observer une diminution de l'absorbance UV, après ajout de PH, synonyme de la réduction du TEMPO.
- [0481] La [Fig.1] montre que le pic à 467 nm caractéristique du TEMPO (visible pour SC2) a disparu pour la solution ST comprenant du TEMPO et de la phénylhydrazine.
- [0482] La [Fig.2] montre que le pic à 467 nm caractéristique du TEMPO (visible pour SC4) a disparu pour la solution SPM2 comprenant PM2 et de la phénylhydrazine.
- [0483] La [Fig.3] montre également dans le cas d'un solvant type THF que le pic à 467 nm caractéristique du TEMPO (visible pour SC6) a disparu pour la solution SPM2' comprenant PM2 et de la phénylhydrazine.

Exemple 7 : Analyses RPE

- [0484] Dans cet exemple, des spectres RPE pour « résonance paramagnétique électronique » (en anglais « Electron paramagnetic resonance » EPR) ont été obtenus.
- [0485] Dans cet exemple, les polymères micellaires mis en œuvre sont les polymères PM2 et PM2' de l'exemple 2 et le polymère PM4 de l'exemple 4.
- [0486] Pour cet exemple, les solutions suivantes ont été préparées :
- [0487] - SRPE1 = 10 µL de PM2 + 88,5 µL de *n*-heptane
- [0488] - SRPE2 = 10 µL de PM2 + 93 µL de *n*-heptane
- [0489] - SRPE3 = 10 µL de PM2' + 93 µL d'une huile de base du Groupe III
- [0490] - SRPE4 = 33,9 µL de PM4 + 66,1 µL d'une huile de base du Groupe III
- [0491] Les solutions SRPE1, SRPE2, SRPE3 et SRPE4 comprennent chacune environ 0,5 mM de nitroxyde.
- [0492] Des solutions de phénylhydrazine à 20 mM sont préparées soit dans du *n*-heptane soit dans l'huile de base du Groupe III.
- [0493] Pour l'obtention des spectres RPE, les échantillons ont été préparés en mélangeant des volumes égaux de solutions micellaires (SRPE1, SRPE2, SRPE3 ou SRPE4) et de phénylhydrazine à 21°C. Après mélange par aspiration avec une pipette, les solutions ont été transférées dans des capillaires en verre de 50 µl scellés avec de la pâte

CRITOSEAL au fond, capillaires ensuite placés dans des tubes RPE en quartz de 5 mm et enregistrés par RPE pendant 25 min.

- [0494] La préparation de l'échantillon prenant environ 60s, l'intensité du signal nitroxyde du point initial est perdue en raison de la forte réactivité des nitroxydes avec la phénylhydrazine. L'intensité du signal du point de départ a été obtenue à partir d'un échantillon préparé séparément où un solvant pur a été utilisé à la place de la solution de phénylhydrazine.
- [0495] Les spectres RPE ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre RPE Bruker EMXnano (Bruker, Wissembourg, France) fonctionnant en bande X (9,63 GHz) avec les paramètres suivants : fréquence de modulation 100 kHz ; amplitude de modulation 4,0 G ; constante de temps 10,24 ms ; temps de conversion 15,00 ms ; champ central 3423,5 G ; largeur de balayage 200 G ; temps de balayage 15,0 s ; puissance micro-onde 10 mW ; nombre de balayages 1 ; Pts / Mod. Amp 20,0 ; résolution 1000 points.
- [0496] L'acquisition et le traitement des données ont été effectués à l'aide du logiciel Bruker Xenon.
- [0497] Les spectres sont présentés dans la [Fig.4]. Les courbes de tendances sont également tracées à partir des points d'acquisition.
- [0498] Comme le montre la [Fig.4], le signal diminue après ajout de la phénylhydrazine. Pour les 4 solutions de polymères micellaires SRPE1, SRPE2, SRPE3 et SRPE4, le signal décroît rapidement, ce qui est synonyme d'un bon effet antioxydant. Plus la perte du signal est rapide, meilleur est l'effet antioxydant.

Revendications

[Revendication 1]

Composition de carburant comprenant :

- un carburant, et
- au moins un copolymère choisi parmi les polymères P1, les polymères P2 et leurs mélanges,

les polymères P1 étant obtenus par le procédé suivant :

- a. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CA de monomères comprenant un ou plusieurs monomères Ai, afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA,
- b. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CB de monomères comprenant un ou plusieurs monomères Bi en présence du premier bloc polymère polyA et en présence d'un solvant S, afin d'obtenir des polymères P1,

ledit procédé comprenant éventuellement en outre une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant Ci (i) pendant l'étape b) ou (ii) à l'issue de l'étape b),

procédé dans lequel :

- les monomères Ai et les monomères Bi sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères styréniques, et leurs mélanges,
- le cas échéant le ou les agents réticulants Ci sont choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères divinyl benzène, et leurs mélanges ;

les polymères P2 étant obtenus par le procédé suivant :

- a'. mélange d'un polymère polyA' comportant au moins un agent de transfert de chaîne en position terminale avec un ou plusieurs monomères B'i,
- b'. polymérisation du mélange de l'étape a') par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne en présence d'un solvant S afin d'obtenir des polymères P2,

ledit procédé comprenant éventuellement en outre une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant C'i (i) pendant l'étape b') ou (ii) à l'issue de l'étape b'),

procédé dans lequel :

- le polymère polyA' est obtenu par polymérisation d'un ou plusieurs monomères A'i,
- les monomères A'i et les monomères B'i sont choisis parmi les

monomères comportant une fonction vinylique,

- le cas échéant les agents réticulant C'i sont choisis parmi les monomères comportant au moins deux fonctions vinyliques.

[Revendication 2]

Composition de carburant selon la revendication 1, dans laquelle P1 et P2 sont des polymères micellaires et/ou dans laquelle :

l'étape b) comprend :

- une étape d'ajout du ou des monomère(s) Bi au premier bloc polymère polyA, ledit ajout étant de préférence mis en œuvre de façon continue, et

- une étape d'autoassemblage des polymères pour former des polymères micellaires P1 ;

et l'étape b') comprend :

- une étape d'ajout du ou des monomère(s) B'i au premier bloc polymère polyA', ledit ajout étant de préférence mis en œuvre de façon continue, et

- une étape d'autoassemblage des polymères pour former des polymères micellaires P2.

[Revendication 3]

Composition de carburant selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle :

- les monomères Ai et les monomères Bi sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères styréniques, et leurs mélanges,

- le cas échéant le ou les agents réticulants Ci sont choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères divinyl benzène, et leurs mélanges,

- les monomères A'i et les monomères B'i sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères (méth)acryliques, les monomères styréniques, et leurs mélanges,

- le cas échéant le ou les agents réticulants C'i sont choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères di(méth)acryliques, les monomères divinyl benzène, et leurs mélanges.

[Revendication 4]

Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le copolymère est choisi parmi les polymères P1, de préférence le copolymère est exempt de composés soufrés, halogénés et métalliques.

[Revendication 5]

Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle les étapes a) et b) sont mises en œuvre successivement, sans séparation intermédiaire ou dans laquelle l'étape a') comprend une étape de polymérisation du ou des monomères A'i par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne, permettant d'obtenir un

polymère polyA'.

[Revendication 6]

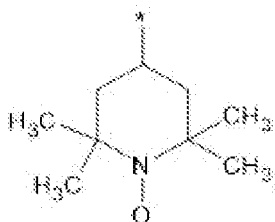
Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle P1 et P2 sont tels que :

- au moins un monomère Ai ou A'i est choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle, où le groupement alkyle est linéaire ou ramifié et comporte de 1 à 28 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence tous les monomères de la composition CA ou CA' sont choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle, où le groupement alkyle comporte de 1 à 24 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20 atomes de carbone, et
- au moins un monomère Bi ou B'i est choisi parmi les (méth)acrylates comportant un groupement choisi parmi les groupements aromatiques et les groupements aliphatiques comportant au moins un hétéroatome de préférence choisi parmi les atomes d'oxygène ou d'azote, ledit groupement aliphatique étant de préférence un groupement comportant au moins un cycle, ledit groupement aromatique pouvant comprendre un ou plusieurs cycles aromatiques, ledit groupement comportant de préférence de 1 à 24 atomes de carbone et éventuellement de 1 à 4 atomes d'oxygène et/ou de 1 à 40 atomes d'azote.

[Revendication 7]

Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle au moins un monomères Bi ou B'i ou le cas échéant au moins un monomère Ci ou C'i comporte au moins une fonction nitroxyde, de préférence au moins un monomères Bi ou B'i ou le cas échéant au moins un monomère Ci ou C'i comporte au moins un radical TEMPO de formule (4) :

[Chem.4]



où * désigne la liaison avec le reste du monomère Bi ou B'i ou le cas échéant avec le reste du monomère Ci ou C'i.

[Revendication 8]

Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle l'étape a) comprend la polymérisation d'un unique monomère A1 afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA1 et l'étape b) comprend la polymérisation de deux monomères B1 et B2, B1 étant différents de B2 ou dans laquelle l'étape a') comprend la polymérisation

d'un unique monomère A'1 afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA'1 et l'étape b') comprend la polymérisation de deux monomères B'1 et B'2, B'1 étant différents de B'2.

- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le solvant S est un solvant organique, de préférence choisi parmi les huiles de base, les solvants hydrocarbonés non aromatiques, et leurs mélanges, de préférence choisi parmi l'heptane, le toluène, le benzène, l'hexane, le pentane, le cyclohexane, le xylène, ou les isoparaffines, et leurs mélanges.
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle :
- le(s) monomère(s) Ai ou A'i est(sont) choisi(s) choisis parmi le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, et leurs mélanges,
 - le(s) monomère(s) Bi ou B'i est(sont) choisi(s) parmi le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de benzyle, 4-méthacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl, l'acrylate de 2-tert-butyl-6-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenyl, et leurs mélanges, et
 - le cas échéant le(s) monomère(s) Ci ou C'i est(sont) choisi(s) parmi le diméthacrylate d'éthylène glycol, N,N-Bis-(2-hydroxy-3-méthacryloyloxypropoxy)-4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, et leurs mélanges.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle les polymères P1 et P2 sont des polymères micellaires et présentent une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :
- les polymères micellaires ont une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 1500 à 50000 g/mol, de préférence de 2000 à 30000 g/mol, de préférence encore de 3000 à 25000 g/mol, et/ou
 - les polymères micellaires ont un diamètre moyen allant de 20 à 900 nm, de préférence de 50 à 700 nm, et/ou
 - les polymères micellaires ont une polydispersité allant de 0,05 à 1,0, de préférence de 0,09 à 0,8, et/ou
 - les copolymères formant les polymères micellaires ont une distribution des masses molaires allant de 1,0 à 3,0, de préférence de 1,1 à 2,5, de préférence de 1,2 à 2,3.
- [Revendication 12] Composition de carburant selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 comprenant :

- au moins 70% en poids de carburants, et
 - de 5 ppm à 5% en poids de copolymères, en particulier de polymères micellaires,
- par rapport au poids total de la composition de carburant.

[Revendication 13]

Utilisation de copolymères comme additifs dans une composition de carburant,
les copolymères étant choisis parmi les polymères P1, les polymères P2 et leurs mélanges,

les polymères P1 étant obtenus par le procédé suivant :

- a. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CA de monomères comprenant un ou plusieurs monomères A_i , afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA,
- b. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CB de monomères comprenant un ou plusieurs monomères B_i en présence du premier bloc polymère polyA et en présence d'un solvant S, afin d'obtenir des polymères P1,

ledit procédé comprenant éventuellement en outre une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant C_i (i) pendant l'étape b) ou (ii) à l'issue de l'étape b),

procédé dans lequel :

- les monomères A_i et les monomères B_i sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères styréniques, et leurs mélanges,
- le cas échéant le ou les agents réticulants C_i sont choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères divinyl benzène, et leurs mélanges ;

les polymères P2 étant obtenus par le procédé suivant :

a'. mélange d'un polymère polyA' comportant au moins un agent de transfert de chaîne en position terminale avec un ou plusieurs monomères B'_i ,

b'. polymérisation du mélange de l'étape a') par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne en présence d'un solvant S afin d'obtenir des polymères P2,

ledit procédé comprenant éventuellement en outre une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant C'_i (i) pendant l'étape b') ou (ii) à l'issue de l'étape b'),

procédé dans lequel :

- le polymère polyA' est obtenu par polymérisation d'un ou plusieurs

monomères A'i,

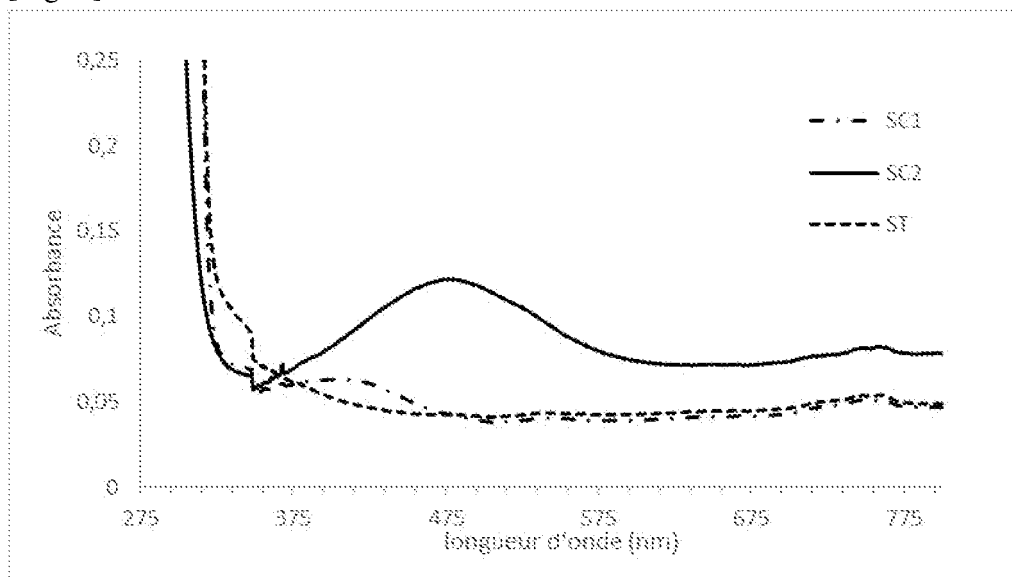
- les monomères A'i et les monomères B'i sont choisis parmi les monomères comportant une fonction vinylique,

- le cas échéant les agents réticulant C'i sont choisis parmi les monomères comportant au moins deux fonctions vinyliques.

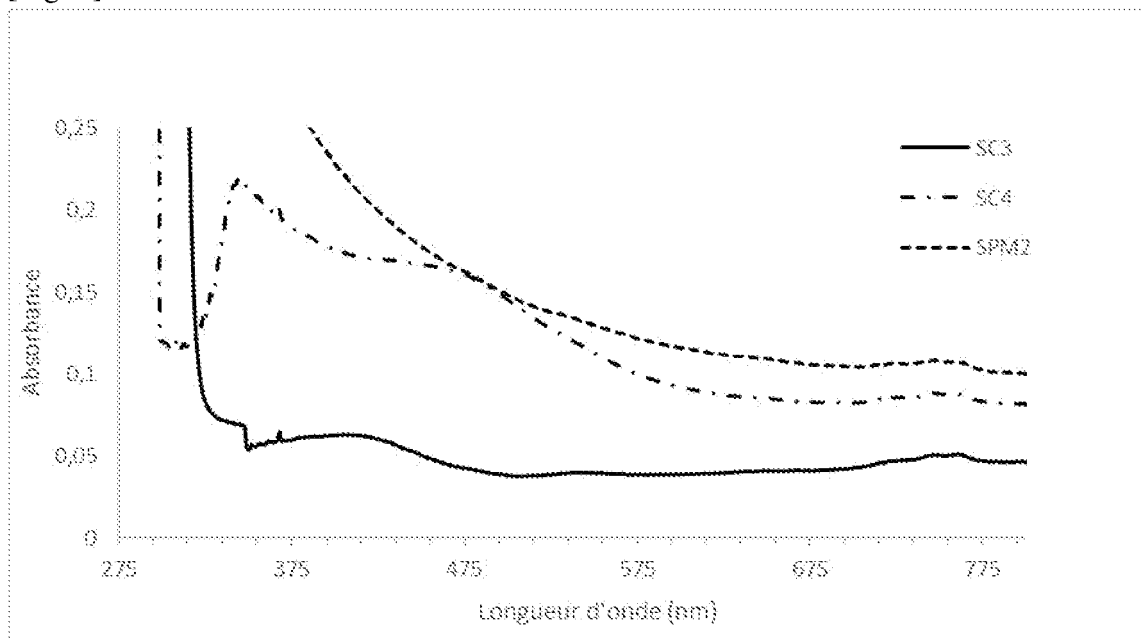
[Revendication 14] Utilisation selon la revendication 13, comme additif antioxydant et/ou comme additif réducteur de dépôts dans une composition de carburant.

[Revendication 15] Utilisation selon la revendication 13 ou 14, dans laquelle les copolymères sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 2 à 11, lesdits copolymères étant de préférence des polymères micellaires.

[Fig. 1]



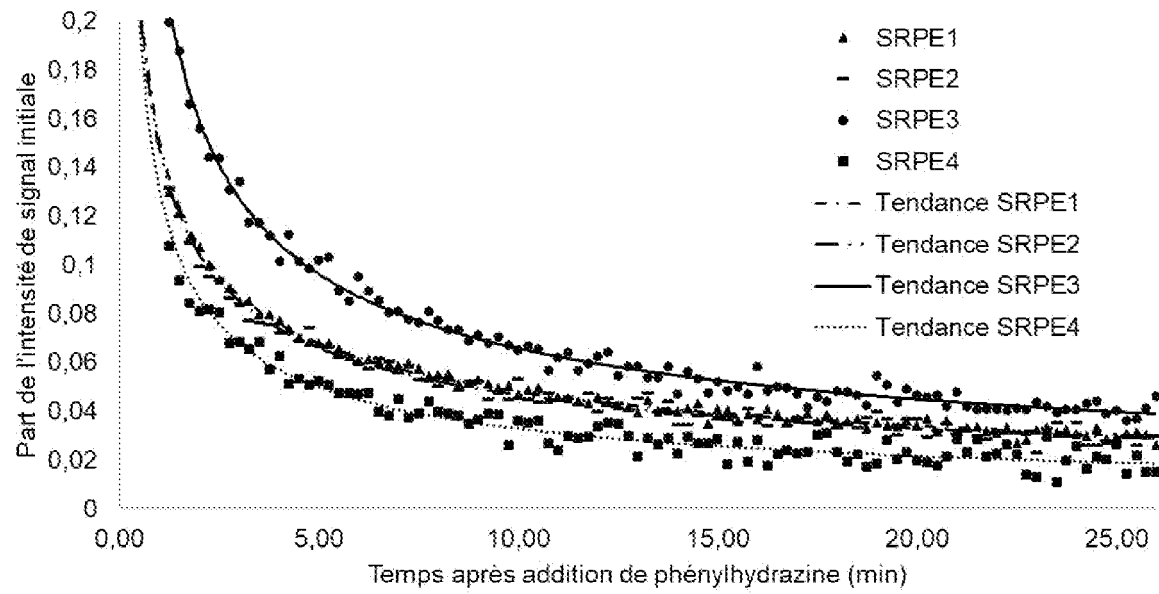
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

N° d'enregistrement
national

FA 916992

FR 2302140

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 011 504 A (HENRY CYRUS P [US] ET AL) 30 avril 1991 (1991-04-30)	1-6, 8, 9, 11-15	C10L 1/196 C10L 1/232
A	* colonne 2, ligne 8 - ligne 46 * * colonne 2, ligne 57 - ligne 67 * * colonne 3, ligne 5 - colonne 5, ligne 42 * * revendications; exemples; tableaux * -----	7,10	C10L 10/04
X	EP 0 265 254 A2 (DU PONT [US]) 27 avril 1988 (1988-04-27)	1-6, 8, 9, 11-15	
A	* page 2, ligne 37 - ligne 57 * * page 2, ligne 62 - page 3, ligne 4 * * page 3, ligne 8 - page 4, ligne 59 * * revendications; exemples; tableaux * -----	7,10	
A	US 2010/175310 A1 (ARKEMA INC [US]; MARTYAK NICHOLAS M [US] ET AL.) 15 juillet 2010 (2010-07-15) * alinéas [0001], [0010], [0042] * * revendications; exemples * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 septembre 2023		Keipert, Olaf	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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	

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 916992

FR 2302140

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 4 (complètement); 1-3, 5-15 (en partie)

Composition de carburant comprenant un carburant et au moins un copolymère choisi parmi les polymères P1, ou leurs mélanges avec des polymères P2, les polymères P1 étant obtenus par le procédé suivant : a. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CA de monomères comprenant un ou plusieurs monomères Ai, afin d'obtenir un premier bloc polymère polyA, b. polymérisation par transfert de groupe d'une composition CB de monomères comprenant un ou plusieurs monomères Bi en présence du premier bloc polymère polyA et en présence d'un solvant S, afin d'obtenir des polymères P1, ledit procédé comprenant éventuellement en outre une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant Ci (i) pendant l'étape b) ou (ii) à l'issue de l'étape b), procédé dans lequel les monomères Ai et les monomères Bi sont choisis parmi les monomères (méth)acrylates, les monomères styréniques, et leurs mélanges, le cas échéant le ou les agents réticulants Ci sont choisis parmi les monomères di(méth)acrylates, les monomères divinyl benzène, et leurs mélanges.

Utilisation desdits copolymères comme additifs dans une composition de carburant.

2. revendications: 1-3, 5-15 (toutes en partie)

Composition de carburant comprenant un carburant et au moins un copolymère choisi parmi les polymères P2, les polymères P2 étant obtenus par le procédé suivant : a'. mélange d'un polymère polyA' comportant au moins un agent de transfert de chaîne en position terminale avec un ou plusieurs monomères B'i, b'. polymérisation du mélange de l'étape a') par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne en présence d'un solvant S afin d'obtenir des polymères P2, ledit procédé comprenant éventuellement en outre une étape d'ajout d'un ou plusieurs agents réticulant C'i (i) pendant l'étape b') ou (ii) à l'issue de l'étape b'), procédé dans lequel : le polymère polyA' est obtenu par polymérisation d'un ou plusieurs monomères A'i, - les monomères A'i et les monomères B'i sont choisis parmi les monomères comportant une fonction vinylique, le cas échéant les agents réticulant C'i sont choisis parmi les monomères comportant au moins deux fonctions vinyliques.

Utilisation desdits copolymères comme additifs dans une composition de carburant.

La première invention a été recherchée.

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2302140 FA 916992**

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 **22-09-2023**
 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 5011504 A	30-04-1991	AUCUN	
EP 0265254 A2	27-04-1988	EP 0265254 A2	27-04-1988
		JP S63117026 A	21-05-1988
US 2010175310 A1	15-07-2010	EP 2155842 A2	24-02-2010
		US 2010175310 A1	15-07-2010
		WO 2008154558 A2	18-12-2008