

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/007738 A1

(43) Date de la publication internationale
17 janvier 2013 (17.01.2013)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :

C10L 1/14 (2006.01) C10L 1/222 (2006.01)
C10L 10/00 (2006.01) C10L 1/223 (2006.01)
C10L 10/04 (2006.01) C10L 1/196 (2006.01)
C10L 10/14 (2006.01) C10L 1/185 (2006.01)
C10L 1/228 (2006.01) C10L 1/236 (2006.01)
C10L 1/183 (2006.01) C10L 1/197 (2006.01)
C10L 1/238 (2006.01) C10L 1/19 (2006.01)
C10L 1/232 (2006.01)

(74) Mandataire : HIRSCH & ASSOCIES (Groupement
161); 58, Avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2012/063532

(22) Date de dépôt international :

11 juillet 2012 (11.07.2012)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1156363 12 juillet 2011 (12.07.2011) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : TOTAL
RAFFINAGE MARKETING [FR/FR]; 24 Cours Miche-
let, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : TORT, Frédéric [FR/FR]; N° 2 Clos de la Pinette, F-69530 Brignais (FR). VERMOREL, Christian [FR/FR]; 6 rue Saint Lazare, F-69007 Lyon (FR).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : ADDITIVE COMPOSITIONS THAT IMPROVE THE STABILITY AND THE ENGINE PERFORMANCES OF DIESEL FUELS

(54) Titre : COMPOSITIONS D'ADDITIFS AMÉLIORANT LA STABILITÉ ET LES PERFORMANCES MOTEUR DES GAZOLES

(57) Abstract : The present invention relates to additive compositions that improve the stability and the engine performances of diesel fuels, in particular diesel fuels of the off-road type in accordance with the decree of 10 December 2010. The compositions according to the invention have, in particular, improved properties, especially relative to the oxidation resistance, the storage stability, the thermal stability, the reduction in the fouling of the injectors, the reduction in the loss of power, and the tendency of the filters to clog up. The additive compositions according to the invention comprise: a) at least one metal deactivator or chelating agent, b) at least one antioxidant of hindered phenol (alkylphenol) type, c) at least one dispersant and/or detergent, d) at least one metal passivator.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des compositions d'additifs améliorant la stabilité et les performances moteur des gazoles, en particulier des gazoles de type non routiers conformes à l'arrêté du 10 décembre 2010. Les compositions selon l'invention ont en particulier des propriétés améliorées, notamment relativement à la résistance à l'oxydation, la stabilité au stockage, la stabilité thermique, la réduction de l'encrassement des injecteurs, la réduction de la perte de puissance, la tendance au colmatage des filtres. Les compositions d'additifs selon l'invention comprennent: a) au moins un désactivateur de métaux ou agent chélatant, b) au moins un anti-oxydant de type phénol encombré (alkylphénol), c) au moins un agent dispersant et/ou détergent, d) au moins un passivateur de métaux.



WO 2013/007738 A1

Compositions d'additifs améliorant la stabilité et les performances moteur des gazoles

5 **Domaine technique**

La présente invention concerne des compositions d'additifs permettant d'améliorer la stabilité et les performances moteur des gazoles utilisés comme carburant diesel, en particulier des gazoles de type non routiers.

10 Depuis l'entrée en vigueur de l'arrêté du 10 décembre 2010, est dénommé en France « gazole non routier » un mélange d'hydrocarbures d'origine minérale ou de synthèse et de 7 parties en volume d'esters méthyliques d'acides gras conforme aux exigences minimales de la norme EN 590 ou de toute autre norme ou spécification en vigueur dans l'UE ayant au stade de la distribution, une teneur maximale en
15 soufre de 20 mg/kg.

Avant, le fioul domestique (fod) était destiné à la fois aux applications de chauffage et aux applications moteurs ; depuis cet Arrêté, les produits sont différenciés, i-e distribués dans des réseaux de distribution différents et doivent être stockés dans
20 des stockages distincts dans des réseaux différents selon leur destination : applications stationnaires (chauffage) d'une part, et applications non stationnaires (gazole non routier). Pour les applications chauffage, le fioul oil a un taux de soufre de 1.000 pm masse alors que le gazole non routier a un taux de soufre inférieur ou égal à 10 ppm masse (tolérance 20 ppm) ; l'indice de cétane du fioul domestique est
25 de 40 alors que celle du gazole non routier est de 51 (meilleure inflammabilité).

L'utilisation du gazole non routier, commercialisé via un réseau de distribution spécifique et soumis à une fiscalité différente de celles des véhicules automobiles est obligatoire en France pour

30 * les engins mobiles non routiers, tels que

- équipements de construction et travaux publics, notamment bulldozers, camions tout terrain, excavateurs tracteurs et chargeuses,
- équipements d'entretien des routes
- chasse-neige et balayeuses urbaines,
- 5 • machines agricoles automotrices, équipements de sylviculture,
- équipements de manutention, grues mobiles, chariots élévateurs,
- échelles et nacelles automotrices,
- équipements d'assistance aéroportuaire au sol
- équipements industriels de forage,
- 10 • compresseurs et motopompes,
- locomotives ferroviaires,
- groupes électrogènes ou hydrauliques sur camion,
- *les tracteurs agricoles ou forestiers,
- *les bateaux de plaisance,
- 15 *les bateaux de navigation intérieure.

Pour des raisons environnementales et/ou de disponibilité de ressources, la réglementation de nombreux pays incite à introduire des quantités sans cesse croissantes de produits d'origine renouvelable, tels que d'esters d'acides gras, dans le gazole classique et le gazole non routier. Ainsi, actuellement dans l'UE, le gazole routier utilisé comme carburant diesel peut contenir 7 parties en volume d'esters d'acides gras, en général esters méthyliques d'acides gras (EMAG), essentiellement ou exclusivement d'origine végétale ou animale (esters d'huiles végétales et/ou animales, notamment esters méthyliques d'huiles végétales ou EMHV).

25

Etat de la technique

Dans le passé, les moteurs des engins fonctionnant avec le gazole non routier étaient réputés rustiques et peu exigeants mais les motorisations de ces engins ont évolué et fonctionnent de plus en plus selon des technologies aussi avancées

(technologies à injection directe à très haute pression) que celles des véhicules automobiles circulant sur les routes.

Le gazole non routier de qualité standard (conforme actuellement à la norme EN 590) pose parfois des problèmes en termes de :

- stabilité au stockage et en utilisation : en cas de stockage prolongé ou en cas d'utilisation dans des conditions de pressions ou températures élevées : les antioxydants incorporés dans l'EMAG ne sont pas toujours suffisants pour stabiliser le produit et ne permettent pas de lutter contre l'action des métaux (catalyseurs des phénomènes d'oxydation et de dégradation). Cette instabilité du carburant peut conduire à des phénomènes d'encrassement des filtres et systèmes d'injection.

- extraction des métaux : les EMAG et leurs sous-produits ont tendance à favoriser l'extraction des métaux avec qui ils sont mis en contact, par exemple matériaux de transport, stockage et/ ou pièces ou organes.

- tenue à froid : en particulier pour les gazoles non routier, étant donnée la durée de stockage prolongée de tels carburants qui est parfois supérieure à 6 mois, et compte tenu de la saisonnalité des spécifications en période hivernale ou intersaison, la tenue à froid peut s'avérer problématique pour l'utilisateur (problèmes de cristallisation, sédimentation, bouchage de filtres,...).

Il existe donc un besoin d'améliorer la qualité des gazoles et, notamment, de fournir de nouvelles compositions d'additifs aptes à améliorer les propriétés des gazoles quelque soit leur destination ou leur composition (avec ou sans produit d'origine renouvelable) : gazole routier ou gazole non routier, de type B0 à B7.

Exposé de l'invention

La présente invention propose un gazole routier ou non routier de qualité supérieure qui présente des propriétés améliorées par rapport au gazole routier ou non routier correspondant de qualité standard (EN 590). Au sens de la présente invention, plusieurs des propriétés du gazole standard sont améliorées, et notamment la

résistance à l'oxydation, la stabilité au stockage, la stabilité thermique et les performances moteur (réduction de l'encrassement des injecteurs; peuvent également être améliorées : la réduction de la perte de puissance; la réduction de la tendance au colmatage des filtres....) ; la tenue à froid (TLF et Point d'écoulement).

5

L'invention concerne également des compositions d'additifs susceptibles d'améliorer les propriétés du gazole, en particulier du gazole non routier telles que la résistance à l'oxydation, la stabilité au stockage, la stabilité thermique, les performances moteur (réduction de l'encrassement des injecteurs) ; la tenue à froid (TLF et Point d'écoulement), la réduction de la perte de puissance, la réduction de la tendance au colmatage des filtres....) peuvent également être améliorées.

10

Cette composition d'additifs ajoutée au carburant (gazole routier ou non routier) permet plus particulièrement de réduire la tendance à l'encrassement des injecteurs par le carburant. L'encrassement des injecteurs peut entraîner des pertes de puissance mais aussi une dégradation de la combustion responsable d'une hausse des émissions polluantes.

15

Description sommaire des dessins

20

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés à l'unique dessin annexé dans lequel la figure 1 représente, la perte de puissance (en %) en fonction de la durée (en heure) d'un essai d'encrassement d'injecteurs selon la procédure CEC DW10 référencée SG-F-098, sur une composition de carburant Diesel, gazole G₀ de référence et une composition de carburant Diesel gazole G₁ selon la présente invention.

25

Un premier objet de l'invention concerne des compositions d'additifs comprenant les composants suivants :

30

- a) au moins un désactivateur de métaux ou agent chélatant,
- b) au moins un anti-oxydant de type phénol encombré (alkylphénol),

c) au moins un agent dispersant,
et éventuellement

d) au moins un neutralisateur d'acidité (acid scavenger en anglais) de type amine aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique,

5 e) au moins un additif de tenue à froid,

f) au moins un traceur ou marqueur,

g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant,

h) au moins un agent biocide,

i) au moins un passivateur de métaux.

10

Selon un mode de réalisation particulier préféré, les compositions d'additifs comprennent les composants suivants :

a) au moins un désactivateur de métaux ou agent chélatant,

b) au moins un anti-oxydant de type phénol encombré (alkylphénol),

15 c) au moins un agent dispersant,

i) au moins un passivateur de métaux,

et éventuellement

d) au moins un neutralisateur d'acidité (acid scavenger en anglais) de type amine aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique,

20 e) au moins un additif de tenue à froid,

f) au moins un traceur ou marqueur,

g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant,

h) au moins un agent biocide.

25 Selon un mode de réalisation particulier, le passivateur de métaux i) est choisi parmi les dérivés du triazole, seuls ou en mélange, par exemple des dérivés du benzotriazole. On entend par « dérivés du triazole », l'ensemble des composés comprenant un motif triazole, c'est-à-dire un motif cyclique aromatique à 5 chaînons, comportant deux doubles liaisons et 3 atomes d'azote. Selon la position des atomes
30 d'azote, on distingue les motifs 1,2,3-triazoles (appelées V-triazoles) et les motifs

1,2,4-triazoles (appelées S-triazoles). A titre d'exemple de motifs triazole, on peut citer le benzotriazole ou le tolyltriazole.

5 Le passivateur de métaux i) peut est choisi parmi les amines substituées par des groupements triazole, seules ou en mélange. On entend par « groupement triazole » tout substituant contenant un motif triazole tel que défini ci-dessus.

10 Le ou les passivateurs de métaux i) peuvent, par exemple, être choisis parmi la N,N-Bis(2-éthylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylméthanamine (CAS 91273-04-0) et N,N'-bis- (2-éthylhexyl)-4-méthyl-1H-benzotriazole amine (CAS80584-90-3), seules ou en mélange et les passivateurs décrits en page 5 de US2006/0272597 cité en exemple et dont le contenu est incorporé par référence.

15 En particulier, le passivateur de métaux est, avantageusement, choisi parmi la N,N-Bis(2-éthylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylméthanamine (CAS 91273-04-0) et la N,N'-bis- (2-éthylhexyl) -4-méthyl-1H-benzotriazole amine (CAS80584-90-3), seule ou en mélange.

20 Selon la nature et la miscibilité des constituants a) à i) de la composition d'additifs selon l'invention, avec le gazole, la composition d'additifs peut également contenir un ou plusieurs solvants organiques hydrocarbonés et éventuellement au moins un agent compatibilisant ou co-solvant.

25 De préférence, la composition d'additifs comprend en outre au moins un solvant organique hydrocarboné et/ou au moins un agent compatibilisant ou co-solvant.

Le ou les désactivateurs de métaux ou agents chélatants a) peuvent être choisis parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD).

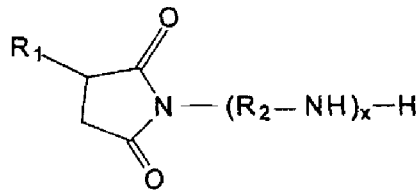
30 Le ou les agents anti-oxydants b) peuvent être choisis parmi les molécules comprenant au moins un groupe phénol encombré (alkylphénols), seules ou en

mélange ; à titre d'exemple d'anti-oxydants de type phénol encombré, on peut citer le di-t-butyl-2,6 méthyl-4 phénol (BHT), la t-butyl hydroquinone (TBHQ), le 2,6 et le 2,4 di-t-butyl phénol, le 2,4-diméthyl-6- t-butyl phénol, le pyrogallol, le tocophérol, le 4,4'- méthylène bis (2,6-di-t-butyl phénol) (N° CAS 118-82-1), seuls ou en mélange.

5

Le ou les dispersants c) peuvent par exemple être choisis parmi :

○ les amines substituées telle que la N-polyisobutène amine R_1-NH_2 , la N-polyisobuténethylènediamine $R_1-NH-R_2-NH_2$, ou encore les polyisobutènesuccinimides de formule



10

où R_1 représente un groupement polyisobutène de masse moléculaire compris entre 140 et 5000 et de préférence entre 500 et 2000 ou, de préférence, entre 750 et 1250 ;

R_2 représente au moins l'un des segments suivants $-CH_2-CH_2-$, $CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH-CH(CH_3)-$

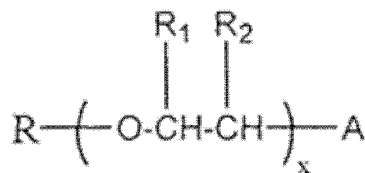
15

et x un nombre entier compris entre 1 et 6.

Les polyéthylèneamines sont particulièrement efficaces. Elles sont par exemple décrites en détail dans la référence « Ethylene Amines » Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk and Othmer, Vol. 5, pp.898-905, Interscience Publishers, New York (1950).

20

○ les polyétheramines de formule :



où :

R est un groupement alkyle comportant de 1 to 30 atomes de carbone;

R1 et R2 sont chacun indépendamment un atome d'hydrogène, une chaîne alkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou -O-CHR1-CHR2- ;

5 A est une amine ou N-alkylamine avec 1 à 20 atomes de carbone dans la chaîne alkyle, une N,N-dialkylamine ayant de 1 à 20 atomes de carbone dans chaque groupe alkyle, ou une polyamine avec 2 à 12 atomes d'azote et de 2 à 40 atomes de carbone.

et x allant de 5 à 100;

10 De telles polyétheramines sont par exemple commercialisées par les sociétés BASF, HUNSTMAN ou CHEVRON.

○ les produits de réaction entre un phénol substitué par une chaîne hydrocarbonée un aldéhyde et une amine ou polyamine ou de l'ammoniac. Le
15 groupement alkyle du phénol alkylé peut être constitué de 10 à 110 atomes de carbone. Ce groupement alkyle peut être obtenu par polymérisation de monomère oléfinique contenant de 1 à 10 atomes de carbone (éthylène ; propylène ; 1-butène, isobutylène et 1 décène). Les polyoléfines particulièrement utilisées sont le polyisobutène et/ou le polypropylène. Les polyoléfines ont en général une masse
20 moléculaire moyenne en masse Mw comprise entre 140 et 5000 et de préférence entre 500 et 2000 ou de préférence entre 750 et 1250.

Les alkyl phénols peuvent être préparés par réaction d'alkylation entre un phénol et une oléfine ou une polyoléfine comme le polyisobutylène ou polypropylène.

25 L'aldéhyde utilisé peut contenir de 1 à 10 atomes de carbone, généralement du formaldéhyde ou du paraformaldéhyde.

L'amine utilisée peut être une amine ou une polyamine incluant les alkanol amines ayant un ou plusieurs groupements hydroxy. Les amines utilisées sont en général choisies parmi l'éthanolamine, les diéthanolamines, la méthylamine, la
30 diméthylamine, l'éthylènediamine, la diméthylaminopropylamine, la diéthylènetriamine et/ou le 2-(2-aminoéthylamino)éthanol. Ce dispersant peut être

préparé par une réaction de Mannich en faisant réagir un alkylphénol, un aldéhyde et une amine comme décrit dans le brevet US 5 697 988.

- les autres dispersants, tels que :
- 5 • les dispersants carboxyliques comme ceux décrits dans US 3,219,666 ;
- les dispersants aminés issus de la réaction entre des aliphatiques halogénés de haut poids moléculaire avec des amines ou des polyamines de préférence des polyalkylène polyamines, décrits par exemple dans US 3 565 804 ;
- 10 • les dispersants polymériques obtenus par polymérisation d'alkylacrylates ou alkylméthacrylates (chaînes alkyles en C8 à C30), des aminoalkylacrylates ou acrylamides et des acrylates substitués par des groupements poly-(oxyéthylène). Des exemples de dispersants polymériques sont par exemple décrits dans US 3 329 658 et US 3 702 300.

15 Le ou les éventuels neutralisateurs ou capteurs d'acidité (acid scavenger) d) peuvent être choisis parmi les amines aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques. De manière préférée, on préfère utiliser comme neutralisateur d'acidité la diméthylcyclohexyldiamine.

20 Le ou les additifs de tenue à froid e) peuvent être choisis parmi les additifs améliorant le point d'écoulement (pour point), les additifs améliorant la température limite de filtrabilité (TLF), les additifs améliorant le point de trouble (cloud point) et/ou les additifs anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines.

25 A titre d'exemples d'additifs améliorant le point d'écoulement et la filtrabilité (CFI), on peut citer que les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) et/ou copolymères d'éthylène et de propionate de vinyle (EVP).

30 A titre d'exemples d'additifs améliorant la TLF, on peut citer les additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid choisis notamment dans le groupe constitué par les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle tels que ceux décrits dans EP 573 490.

A titre d'exemples d'additifs améliorant le point de trouble, on peut citer de manière non limitative les composés 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
5 EP 71 513, EP 100 248, FR 2 528 051, FR 2 528 051, FR 2 528 423, EP1 12 195, EP 1 727 58, EP 271 385, EP 291367.

A titre d'exemples d'additifs anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines, on peut utiliser notamment les additifs d'anti-sédimentation (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les copolymères acide (méth)acrylique/(méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les alkénysuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide phtalamique et d'amine grasse à double chaîne ; des résines alkyl phénol/aldéhyde ; des exemples de tels
10 additifs sont donnés dans EP 261 959, EP593 331, EP 674 689, EP 327 423, EP 512 889, EP 832 172 ; US 2005/0223631 ; US 5 998 530 ; WO 93/14178.

De préférence, les compositions d'additifs selon l'invention contiennent des copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA) et/ou des terpolymères éthylène/acétate de vinyle/versatate de vinyle (VEOVA) et/ou des terpolymères éthylène/acétate de vinyle/ester acryliques (acrylate de 2-éthylhexyle) en tant qu'additif de tenue à froid e)
20

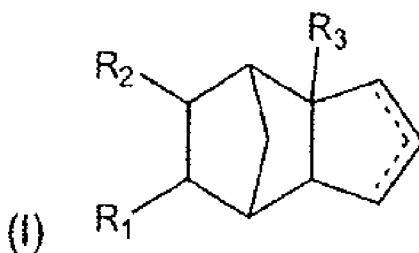
Le ou les éventuels marqueurs ou traceurs f) peuvent être notamment choisis parmi les esters aliphatiques ou cycloaliphatiques suivants :

- 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1 h-inden-5 (ou 6) -yl isobutyrate (CAS 67634-20-2)
 - tricyclodécényl propionate (CAS 17511-60-3)
 - acétate de cis 3 hexenyle (CAS 3681-71-8)
 - éthyl linalol (CAS 10339-55-6)
 - acétate de prényle (CAS 1191-16-8)
- 30

- myristate d'éthyle (CAS 124-06-1)
 - acétate de para tertio butyl cyclo hexyl (CAS 32210-23-4)
 - acétate de butyle (CAS 123-86-4),
 - 4,7-méthano-1h-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-, acétate (CAS 5413-60-5)
- 5
- caprate d'éthyle (CAS 110-38-3)

Le ou les éventuels agents parfumants et/ou masquants d'odeur et/ou réodorants g) peuvent être choisis parmi :

- * les composés tricycliques organiques décrits dans EP 1.591.514 qui sont des composés tricycliques organiques de formule (I) ci-après
- 10



dans laquelle le cycle cyclopentane est saturé ou insaturé, et R1, R2, R3, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux hydrocarbonés comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ainsi que

15

- * les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques tels que la vanilline,
 - * les esters aliphatiques ou aromatiques, tels que l'acétate de benzyle,
 - * les alcools, tels que le linalol, les alcools phényléthyliques,
 - * les cétones, telles que le camphre cristallisé, l'éthylmaltol,
- 20
- * les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle dérivées d'agrumes seuls ou en mélanges.

De manière avantageuse, on préfère utiliser comme agent parfumant, masquant d'odeur ou réodorant g), un mélange d'au moins un composé tricyclique organique et d'au moins un aldéhyde, un ester, un hydroxyde, une cétone, une huile essentielle telle que définis ci-dessus.

25

Le ou les agents biocides h) peuvent être choisis parmi :

- les oxazolidines : 3,3'-méthylènebis[5-méthylloxazolidine] (CAS N°66204-44-2) ;
- les mélanges (CAS N° 55965849) des composés suivants : 5-chloro-2-méthyl-2H-isothiazol-3-one (CAS : 26172-55-4 et EINECS 247-500-7) et 2-méthyl-2H-isothiazol-3-one (CAS N°2682-20-4 et EINECS 220-239-6) ;
- les mélanges d'isothiocyanates : méthylène bis(thiocyanate) (CAS : 6317-18-6) et 2-(thiocyano méthylthio)benzothiazole (CAS : 21564-17-0) ;
- les sels d'ammonium quaternaires sous forme de chlorures obtenus à partir d'alkyl benzène en C12-C18 ou d'alkyl diméthyl benzène.

Certains des composants des compositions selon l'invention peuvent avoir plusieurs fonctionnalités, typiquement marqueur et agent parfumant : un composant peut être à la fois marqueur et agent parfumant.

15

De préférence, la composition d'additifs selon l'invention comprend :

- a) au moins un séquestrant de métaux choisi parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD),
- b) au moins un agent anti-oxydant de type phénol encombré, choisi parmi les molécules comprenant au moins un groupe phénol encombré, seules ou en mélange ; à titre d'exemple d'anti-oxydant de type phénol encombré, on peut citer le di-t-butyl-2,6 méthyl-4 phénol (BHT), la t-butyl hydroquinone (TBHQ), le 2,6 ou le 2,4 di-t-butyl phénol, le 2,4-diméthyl-6- t-butyl phénol, le pyrogallol, le tocophérol, le 4,4'- méthylène bis (2,6-di-t-butyl phénol) (N° CAS 118-82-1), seuls ou en mélange,
- c) au moins un agent dispersant et/ou détergent, choisi de préférence parmi les PIBSI,
- d) au moins un neutralisateur d'acidité de type amine, et éventuellement
- e) au moins un additif améliorant la tenue à froid choisi parmi les copolymères EVA et/ou terpolymères VEOVA,

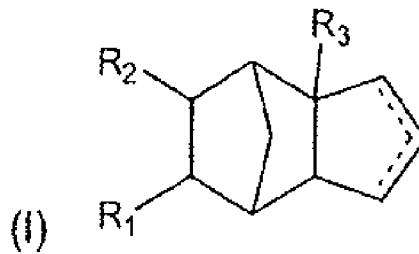
30

f) au moins un marqueur ou traceur,

g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant, choisi parmi :

* les composés tricycliques organiques décrits dans EP 1.591.514 qui sont des composés tricycliques organiques de formule (I) ci-après

5



dans laquelle le cycle cyclopentane est saturé ou insaturé, et R1, R2, R3, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux hydrocarbonés comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes

10

ainsi que

* les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques tels que la vanilline,

* les esters aliphatiques ou aromatiques, tels que l'acétate de benzyle,

* les alcools, tels que le linalol, les alcools phényléthyliques,

15

* les cétones, telles que le camphre cristallisé, l'éthylmaltol,

* les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle dérivée d'agrumes

* leurs mélanges,

et de préférence, le mélange d'au moins un composé tricyclique organique et d'au moins un aldéhyde, un ester, un hydroxyde, une cétone, une huile essentielles, et/ou

20

h) au moins un additif biocide,

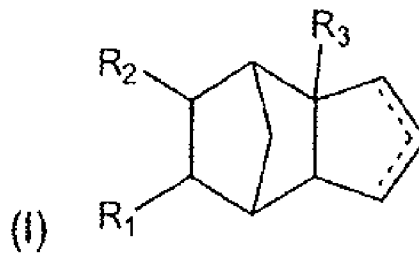
i) au moins un passivateur de métaux i) choisi parmi les amines substituées par des groupements triazole, tels que benzotriazole, toluyltriazole.

25

Selon un mode de réalisation particulier préféré, la composition d'additifs selon l'invention comprend :

- 5 a) au moins un séquestrant de métaux choisi parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD),
- 10 b) au moins un agent anti-oxydant de type phénol encombré, choisi parmi les molécules comprenant au moins un groupe phénol encombré, seules ou en mélange ; à titre d'exemple d'anti-oxydant de type phénol encombré, on peut citer le di-t-butyl-2,6 méthyl-4 phénol (BHT), la t-butyl hydroquinone (TBHQ), le 2,6 ou le 2,4 di-t-butyl phénol, le 2,4-diméthyl-6- t-butyl phénol, le pyrogallol, le tocophérol, le 4,4'- méthylène bis (2,6-di-t-butyl phénol) (N° CAS 118-82-1), seuls ou en mélange, et d'une manière générale parmi les molécules ,
- 15 c) au moins un agent dispersant et/ou détergent, choisi de préférence parmi les PIBSI,
- d) au moins un neutralisateur d'acidité de type amine,
- i) au moins un passivateur de métaux i) choisi parmi les amines substituées par des groupements triazole, tels que benzotriazole, toluyltriazole,
- et éventuellement
- 20 e) au moins un additif améliorant la tenue à froid choisi parmi les copolymères EVA et/ou terpolymères VEOVA,
- f) au moins un marqueur ou traceur,
- h) au moins un additif biocide, et/ou
- g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant, choisi parmi :
- 25 * les composés tricycliques organiques décrits dans EP 1.591.514 qui sont des composés tricycliques organiques de formule (I) ci-après

15



dans laquelle le cycle cyclopentane est saturé ou insaturé, et R1, R2, R3, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux hydrocarbonés comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes

5

ainsi que

* les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques tels que la vanilline,

* les esters aliphatiques ou aromatiques, tels que l'acétate de benzyle,

* les alcools, tels que le linalol, les alcools phényléthyls,

10

* les cétones, telles que le camphre cristallisé, l'éthylmaltol,

* les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle dérivée d'agrumes

* leurs mélanges,

et de préférence, le mélange d'au moins un composé tricyclique organique et d'au moins un aldéhyde, un ester, un hydroxyde, une cétone, une huile essentielle.

15

Outre les composants décrits précédemment, la composition d'additifs selon l'invention peut contenir, outre le ou les additifs selon l'invention, un ou plusieurs autres additifs, différents des constituants a) à i), et du ou des solvants et/ou co-solvants tels que par exemple d'autres marqueurs que ceux correspondant à la définition des marqueurs e) et notamment les marqueurs imposés par la réglementation, par exemple le colorant Red, qui est actuellement le colorant réglementaire du gazole non routier et du fioul domestique, les désémulsifiants ; les additifs anti-statiques ou améliorants de conductivité ; les additifs de lubrifiante, agents anti-usure et/ou modificateurs de frottement, les additifs améliorant de

20

combustion et notamment les additifs améliorant le cétane, les additifs anti-mousse...

De préférence, les compositions d'additifs selon l'invention comprennent :

- 5 - de 0,1 à 5 % masse et de préférence de 1 à 2 % masse de séquestrant(s) de métaux a),
- de 1 à 30 % masse et de préférence de 2,5 à 10 % masse d'agent(s) anti-oxydant(s) de type phénol encombré (alkylphénol) b),
- 10 - de 0,5 à 20 % masse et de préférence de 1 à 10 % masse d'agent(s) dispersant(s) et/ou détergent(s) c),
- de 0 à 20 % masse, de préférence de 0,5 à 20 % masse et avantageusement de 1 à 10 % masse de neutralisateurs d'acidité d),
- de 0 à 30 % masse et de préférence de 10 à 20 % masse d'additif(s) de tenue à froid e),
- 15 - de 0 à 5 % masse et de préférence de 0,2 à 5 % masse de traceur(s) f),
- de 0 à 10 % masse et de préférence de 2 à 5 % masse d'agent(s) parfumant(s) et/ou masquant(s) d'odeur et/ou réodorant(s) g),
- de 0 à 20 % masse et de préférence de 5 à 10 % masse et avantageusement de 1 à 2% masse d'agent(s) biocide(s) h),
- 20 - de 0 à 5 % masse ou jusqu'à 5% masse, de préférence de 0,1 à 5%, plus préférentiellement de 0,5 à 3,5%, encore plus préférentiellement de 1 à 2% en masse de passivateur(s) de métaux i),
- de 10 à 80 % masse et de préférence de 20 à 50 % masse de solvant(s) organique(s) hydrocarboné(s),
- 25 - de 10 à 60 % masse et de préférence de 20 à 40 % masse d'agent(s) compatibilisant(s) ou co-solvant(s).

Selon un deuxième objet, l'invention concerne un procédé de préparation des compositions d'additifs telles que définies ci dessus, par mélange, de préférence à 30 température ambiante, des composants a) à c), et éventuellement e) à i) des dites

compositions et/ou du ou des solvants et/ou agents compatibilisants, en une ou plusieurs étapes selon tous moyens de mélange adéquat.

5 Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de préparation des compositions d'additifs telles que définies ci dessus, est réalisé par mélange, de préférence à température ambiante, des composants a) à c) et du composé i), et éventuellement e) à h) des dites compositions et/ou du ou des solvants et/ou agents compatibilisants, en une ou plusieurs étapes selon tous moyens de mélange adéquat.

10

Lorsque les compositions d'additifs selon l'invention comprennent également solvant(s) et/ou co-solvant, elles peuvent être préparées de la même manière, par mélange des composants en une ou plusieurs étapes.

15

Les compositions d'additifs selon l'invention présentent l'avantage supplémentaire d'être stables au stockage pendant au moins plusieurs mois à des températures allant en général de - 15 °C à +40°C et peuvent donc être stockées, par exemple en dépôt, en raffinerie, avant mélange avec le gazole standard ou gazole non routier.

20

Selon un troisième objet l'invention concerne une composition de carburant liquide de type gazole comprenant :

25

- une majeure partie d'un mélange à base d'hydrocarbures liquides ayant des températures de distillation comprises entre 150 à 380°C, de préférence entre 160 et 370°C, plus préférentiellement entre 180 et 370°C. Ces mélanges sont en général issus de coupes de types distillats moyens, issues de raffineries et/ou d'agrocarburants et/ou de biocarburants et/ou de biomasse et/ou de carburants de synthèse, et notamment de coupes kérosène en général riches en composés aromatiques (benzène, ...)

30

- une mineure partie comprenant au moins une composition d'additifs telle que définie ci-dessus, et éventuellement un ou plusieurs autres additifs que ceux de la

ou des compositions d'additifs selon l'invention, qui peuvent ou non être sous forme de paquet d'additifs.

5 On entend par « carburant », un combustible qui alimente un moteur à combustion interne. En particulier, un carburant liquide de type gazole est considéré comme un combustible qui alimente un moteur de type Diesel.

10 On entend par « majeure partie », le fait que la composition de carburant liquide de type gazole comprend au moins 50% en masse du mélange à base d'hydrocarbures liquides.

15 Le mélange à base d'hydrocarbures liquides est, avantageusement, constitué par tout mélange d'hydrocarbures susceptibles d'être utilisé comme carburant Diesel. Les carburants Diesel comprennent généralement des coupes d'hydrocarbures ayant un intervalle de distillation (déterminé selon la norme ASTM D 86) compris entre 150 et 380°C, avec un point initial compris entre 150 et 180°C et un point final compris entre 340 et 380°C. La densité à 15°C des gazoles est classiquement comprise entre 0,810 et 0,860.

20 Selon un mode de réalisation particulier, la composition de carburant liquide de type gazole peut comprendre un produit d'origine renouvelable tel que des esters d'acides gras. La teneur en produit renouvelable de la composition de combustible liquide de type gazole est, avantageusement, d'au moins 0,2% massique. La composition de combustible liquide de type gazole peut comprendre au moins sept
25 parties en volume d'au moins un produit d'origine renouvelable. Le produit d'origine renouvelable est choisi parmi les esters d'acides gras, essentiellement ou exclusivement d'origine animal ou végétale. Les esters d'acides gras sont avantageusement des esters méthyliques d'acides gras (EMAG), essentiellement ou exclusivement d'origine végétale ou animale, par exemple des esters d'huiles
30 végétales et/ou animales, notamment esters méthyliques d'huiles végétales ou EMHV.

De préférence, la composition de carburant liquide de type gazole routier ou non routier selon l'invention comprend de 100 à 2000 ppm de préférence de 250 à 1500 ppm, plus préférentiellement de 250 à 1000 ppm massiques de composition(s) d'additifs telle(s) que définie(s) ci dessus.

Les éventuels autres additifs sont en général incorporés en quantités allant de 50 à 1500 ppm masse.

A titre d'exemples d'éventuels autres additifs, on peut citer, à titre non limitatif les additifs de lubrification ou anti-usure, les améliorants de combustion, les agents anti-mousse, les agents anticorrosion, les détergents.....

Les compositions de carburant liquide de type gazole selon l'invention peuvent être préparées par mélange du carburant liquide, de la ou des compositions d'additifs selon l'invention et du ou des éventuels autres additifs, en une ou plusieurs étapes, en général à température ambiante. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en mélangeant de manière séparée les composants de la composition d'additifs selon l'invention (additifs a) à c)), éventuellement additifs d) à i), le(s) solvant(s) et/ou co-solvant(s)), les éventuels autres additifs (sous forme de paquet ou non) avec le carburant de type gazole.

Selon un quatrième objet, l'invention concerne l'utilisation des compositions d'additifs telles que décrites ci-dessus comme agent améliorant la stabilité au stockage, la résistance à l'oxydation, la tenue à froid et, plus particulièrement, les performances moteurs notamment la réduction de l'encrassement (encrassement et colmatage) de carburants gazole, en particulier, de carburants gazole non routier.

L'invention concerne également l'utilisation des compositions de carburant liquides à base de gazole selon l'invention telles que définies plus haut comme combustibles de type gazole de qualité supérieure, i-e ayant des propriétés de stabilité au

stockage et vis-à-vis des matériaux, résistance à l'oxydation, tenue à froid et, plus particulièrement, des performances moteurs notamment une réduction de l'encrassement (encrassement et colmatage) supérieurs à celle d'un gazole routier et non routier de qualité standard (qui répond à minima aux spécifications de la norme EN 590).

Le gazole de qualité supérieure selon l'invention, i-e additivé avec au moins une composition d'additifs selon l'invention, peut être avantageusement utilisé comme combustible pour les moteurs des engins non routiers listés dans l'Arrêté du 10/12/10, à savoir

*les engins mobiles non routiers, tels que

- équipements de construction, notamment bulldozers, camions tout terrain, excavateurs tracteurs et chargeuses,
- équipements d'entretien des routes
- chasse-neige et balayeuses urbaines,
- machines agricoles automotrices, équipements de sylviculture,
- équipements de manutention, grues mobiles, chariots élévateurs,
- échelles et nacelles automotrices,
- équipements d'assistance aéroportuaire au sol
- équipements industriels de forage,
- compresseurs et motopompes,
- locomotives ferroviaires,
- groupes électrogènes ou hydrauliques sur camion,

*les tracteurs agricoles ou forestiers,

*les bateaux de plaisance,

*les bateaux de navigation intérieure.

Exemples Dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous, sont listées les caractéristiques des gazoles non routier conformes à l'arrêté du 10 décembre 2010, c'est-à-dire des gazoles non routiers de qualité standard.

Tableau 1 : Caractéristiques du gazole non routier (arrêté du 10 décembre 2010)

PROPRIETES	UNITE	LIMITES	
		Mini	Maxi
Indice de cétane mesuré		51,0	
Indice de cétane calculé		45,0	
Masse volumique (à 15°C)	kg/m ³	820	845
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	% (m/m)	-	8,0
Point d'éclair	°C	>55	-
Résidu de carbone (sur le résidu 10% de distillation)	%(m/m)	-	0,30
Teneur en cendre	%(m/m)	-	0,01
Teneur en eau	mg/kg	-	200
Contamination totale	mg/kg	-	24
Corrosion à la lame de cuivre (3 h à 50°C)	Cotation	Classe 1	
Stabilité à l'oxydation 1 :	g/m ²	-	25
	h	20	-
Stabilité à l'oxydation 2 : Variation de l'indice d'acide	mg KOH/g	-	0,30
Pouvoir lubrifiant diamètre de marque d'usure corrigée (wsd 1.4) à 60°C	µm	-	460
Viscosité à 40%	mm ² /s	2,00	4,50
Distillation :			
-% (v/v) condensé à 250°C :	% (v/v)	-	65
-% (v/v) condensé à 350°C :	% (v/v)	85	-
-point 95% (V/V) condensé à :	°C	-	360
Teneur en esters d'acides gras conforme à l'arrêté du ** ** 2010 relatif aux caractéristiques des esters méthyliques d'acides gras	% (V/V)	-	7,0

5

Tableau 2 : Caractéristiques du gazole non routier (arrêté du 10/12/10) (suite)

SAISON	DATE	CLASSE	TLF(°C. max)
Eté	1 ^{er} avril - 31 octobre	B	0°C
Hiver	1 ^{er} novembre - 31 mars	E	-15°C
Gazole non routier grand froid		F	-20°C

TLF : température limite de filtrabilité

Exemple 1- préparation de compositions d'additifs F1 à F5

On prépare plusieurs compositions d'additifs en mélangeant à température ambiante plusieurs des composants listés ci-dessous dans des proportions réunies dans le tableau 3

5

- N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (séquestrant de métaux a)
- BHT (anti-oxydant de type alkylphénol) b)
- PIBSI (agent dispersant c))
- dicyclohexylamine (neutralisateur d)
- solvant aromatique (mélange de Solvarex 10 et 10 LN
- mélange 50/50 en poids de copolymère EVA et terpolymère VEOVA en solution dans du solvant aromatique (additif de TLF e))
- benzotriazole (passivateur de métaux i))

10

15

Tableau 3

	Composants (% masse)						
	a) séquestrant	b) antioxydant	d) neutralisateur	c) dispersant	i) passivateur	e) TLF	Solvant
F1	1	5	0	0	0	14	80
F2	0	10	0	0	1	14	75
F3	1,5	4,5	0,75	1,5	1,5	14	76,25
F4	1	2,25	1,5	1,5	0	14	79,75
F5	1	3	0,5	1	1	14	79,5

On mesure la viscosité des compositions d'additifs F3 et F5 à 20, 40 et -10 °C selon la norme NF EN ISO 3104 ainsi que leur stabilité au stockage au cours du temps selon la méthode détaillée ci-dessous :

20

chaque composition d'additifs pure est placée dans une fiole tronconique en verre transparent qui est laissée fermée à une température constante choisie ; la composition testée est considérée comme stable et homogène à la température choisie si elle ne présente pas au-delà de 10 jours à ladite température, soit de phase démixée liquide dont la proportion serait supérieure à 0,5% de son volume,

soit de sédiment ou dépôt solide supérieur à 0,05% de son volume. Des essais de stabilité ont été réalisés à deux températures différentes :

- à la température du laboratoire (environ 20 °C) qui correspond aux conditions standard du test
- 5 - à -10°C, compte tenu de la présence de certains composants susceptibles de cristalliser et de former des dépôts à cette température.

Les résultats sont réunis dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Caractérisation	unité	Additifs	
		F5	F3
Viscosité 20°C	mm ² /s	7,486	8,451
Viscosité 40°C	mm ² /s	4,744	5,322
Viscosité -10°C	mm ² /s	30,28	33,96
Stabilité firole tronconique Température Ambiante (20 °C) pendant 10 jours	-	0,05%v démixtion blanchâtre	t= 10jrs dépôt noir <0,05%v
Stabilité firole tronconique -10 °C pendant 10 jours	-	aucune démixtion ni dépôt	aucune démixtion ni dépôt
MV @15 °C	kg/m ³	899,9	896,2

10

Exemple 2 - Évaluation de l'effet des compositions F1 à F5 sur l'encrassement injecteur diesel (injection directe) selon la procédure XUD9

15

Des essais d'encrassement d'injecteurs selon la procédure XUD9 ont été réalisés sur 5 compositions de gazole non routier B7 additivés avec les compositions F1 à F5 de l'exemple 1 respectivement ainsi que sur le même gazole non routier B7 vierge évalué en début et en fin de série de manière à encadrer les résultats et vérifier la stabilité du moteur.

20

Le test d'encrassement mis en œuvre présente les caractéristiques suivantes :

L'objectif de ce test est d'évaluer la performance des carburants et/ou de compositions d'additifs vis-à-vis de l'encrassement des injecteurs sur un moteur Peugeot XUD9 A/L à quatre cylindres et à injection indirecte Diesel.

On débute le test avec un moteur Peugeot XUD9 A/L à quatre cylindres et à injection indirecte Diesel équipé d'injecteurs propres dont on a déterminé le débit au préalable. Le moteur suit un cycle d'essai déterminé pendant 10 heures et 3 minutes (répétition du même cycle 134 fois). En fin d'essai, le débit des injecteurs est à nouveau évalué. La quantité de carburant nécessaire à l'essai est de 45 L. La perte de débit est mesurée sur les quatre injecteurs. Les résultats sont exprimés en pourcentage de perte de débit pour différentes levées d'aiguille. Usuellement on compare les valeurs d'encrassement à 0,1 mm de levée d'aiguille car elles sont plus discriminantes et plus précises et répétables (répétabilité < 5%).

Tableau 5

Résultats d'essais moteur en procédure XUD9 : GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition Fi			
Essais encrassement	Compositions	Niveau d'encrassement injecteur* (%) (* moyenne des 4 injecteurs)	Gain / moyenne des essais 0 et 6 (%)
Essai 0	GOM B7 EN590	72	0,8
Essai 1	GOM B7 + F1	65,8	5,4
Essai 2	GOM B7 + F2	70,5	0,7
Essai 3	GOM B7 + F3	60,7	10,5
Essai 4	GOM B7 + F4	60,9	10,3
Essai 5	GOM B7 + F5	61,2	10
Essai 6	GOM B7 EN590	70,4	0,8
Moyenne Essais 0 +6	GOM B7 EN590	71,2	

Le gazole non routier contenant 7 % (vol/vol) ou (v/v) d'EMAG et répondant à la norme EN590 vierge testé présente un niveau d'encrassement de l'ordre de 70% (72% au début et 70,4% en fin de série). Toutes les compositions additivées testées présentent un niveau d'encrassement allant de 60,7 à 70,5%, donc équivalent ou inférieur à celui du gazole non routier B7 vierge testé. Les meilleurs cas mesurés présentent un gain supérieur ou égal à 10%.

On constate que les compositions F1, F3, F4 et F5 ont un effet plus favorable pour limiter l'encrassement des injecteurs XUD9.

Exemple 3 - Evaluation de la stabilité à l'oxydation

5 On mesure la stabilité à l'oxydation de compositions de gazole non routier B7 (GOM B7) additivées avec une des compositions d'additifs F1 à F5 selon la méthode Rancimat (norme EN15751) et à titre de comparaison celle du gazole non routier non additivé. Les résultats sont réunis dans le tableau 6.

10 **Tableau 6**

Stabilité à l'oxydation selon EN 15751 : GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition Fi			
Essais stabilité	Formulations	Temps d'induction (h)	Gain / GOM B7 vierge (h)
Essai 0	GOM B7 EN590	18	
Essai 1	GOM B7 + F1	33	15
Essai 2	GOM B7 + F2	> 48	>30
Essai 3	GOM B7 + F3	40	22
Essai 4	GOM B7 + F4	28	10
Essai 5	GOM B7 + F5	28	10

On constate que l'additivation du gazole non routier permet d'améliorer le temps d'induction (gain de 10 à >38 heures par rapport au carburant non additivé)

15 On mesure la stabilité à l'oxydation de compositions de gazole non routier B7 été additivés avec une des compositions d'additifs Fi selon la méthode détaillée dans la norme ISO 12205 (teneur en gommes) et selon la méthode détaillée dans la norme ISO 6618 (variation de l'indice d'acide).

20 Les résultats relatifs à la formation de gommes sont réunis dans le tableau 7 et ceux relatifs à l'indice d'acide sont réunis dans le tableau 8.

Tableau 7

Stabilité à l'oxydation selon EN 12205 à 115 °C: GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition Fi			
Essais stabilité	Compositions	Teneur en gommes (g/m ³)	Gain / GOM B7 vierge (g/m ³)
Essai 0	GOM B7 EN590	29	
Essai 1	GOM B7 + F1	24	5
Essai 2	GOM B7 + F2	21	8
Essai 3	GOM B7 + F3	11	18
Essai 5	GOM B7 + F5	14	15

Tableau 8

Variation indice d'acide ISO 6618 (mg KOH/g) : GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition Fi		
Essais stabilité	Compositions	Delta TAN (mg KOH/g)
Essai 0	GOM B7 EN590	4,73
Essai 1	GOM B7 + F1	0,02
Essai 2	GOM B7 + F2	0,95
Essai 3	GOM B7 + F3	0,4
Essai 4	GOM B7 + F4	0,81
Essai 5	GOM B7 + F5	0,71

5

On constate que les gazoles non routiers additivés avec les compositions F1 à F5 présentent une variation en teneur en gommes et une variation en indice d'acide limitée par rapport au gazole non additivé. Les formulations F3 et F5 sont les plus efficaces pour limiter la formation de gommes (tableau 7). Pour ce qui concerne la variation de l'indice d'acide, on constate que les compositions F1 et F3 sont les plus efficaces pour limiter l'évolution de l'acidité (tableau 8).

10

Exemple 4 – Evaluation de la résistance au contact des métaux

15

On mesure l'efficacité de la résistance au contact des métaux des compositions de gazole non routier additivées ou non avec une composition d'additifs Fi selon la méthode détaillée ci-dessous :

une plaque métallique de zinc ou de cuivre est mise en contact avec 100 mL du carburant dans un flacon de verre de 125 mL; la lame métallique est complètement

immergée pendant 7 jours à température ambiante (environ 20 °C). La surface métallique en contact avec le carburant est de 10 cm². Après cette période de contact, on dose les métaux cuivre ou zinc qui sont présents dans le carburant.

- 5 Les résultats sont réunis dans le tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9

Test de trempage 7 jours à 20°C : GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition Fi			
Essais extraction des métaux	Compositions	Teneur en Cu (mg/kg)	Teneur en Zn (mg/kg)
Essai 0	GOM B7 EN590	3	6,7
Essai 1	GOM B7 + F1	2,95	3,1
Essai 2	GOM B7 + F2	< 0,1	< 0,1
Essai 3	GOM B7 + F3	< 0,1	< 0,2
Essai 4	GOM B7 + F4	5,7	10,2
Essai 5	GOM B7 + F5	< 0,1	0,1

- 10 GOM B7 testé : GOM EN 590 ayant subi le trempage d'une lame de Cu et d'une lame de Zn pendant 7 jours à 20°C.

On constate que les compositions F2 ; F3 et F5 sont les plus efficaces pour limiter le passage en solution du cuivre et du zinc.

Exemple 5

- 15 Des essais de stabilité à l'oxydation selon la méthode Rancimat (norme EN15751) sont effectués sur les compositions de carburant préalablement mises en contact avec des métaux comme le zinc ou le cuivre comme décrit dans l'exemple 4. Les résultats obtenus selon la méthode Rancimat montrent une dégradation de la stabilité du GOM B7 par rapport aux essais de stabilité sur des carburants qui n'ont pas été mis en contact avec des métaux de l'exemple 3.

- 20 Les résultats sont réunis dans le tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10

GOM B7 à 6,7 ppm de Zn additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition F2 et F3			
Essais stabilité	Formulations	Temps d'induction (h)	Gain / GOM B7 vierge (h)
Essai 0	GOM B7 EN590	8	
Essai 2	GOM B7 + F2	12	4
Essai 3	GOM B7 + F3	41	33

5 On constate que le carburant additivé avec F3 est le plus efficace (temps d'induction le plus élevé).

Exemple 6

10 On mesure la température de filtrabilité selon la norme NF EN 116 de plusieurs gazoles non routier de type B0 (sans EMAG) ou B7 (avec 7% vol./vol. d'EMAG) EN 590 additivés ou non à 1000 ppm v/v avec la composition F3. On mesure aussi le gain de TLF par rapport au même gazole non additivé. Les résultats sont réunis dans le tableau 11.

Tableau 11

Evaluation de la tenue à froid TLF NF EN 116 – GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition F3			
GOM	TLF initiale (°C)	TLF GOM additivé (°C)	Gain TLF / GOM vierge (°C)
GOM B0 A	-1	-14	13
GOM B7 B	-2	-13	11
GOM B7 C	-18	-22	4
GOM B7 D	-15	-21	6
GOM B0 E	-16	-28	12
GOM B7 F	-14	-29	15

15 On constate que selon les gazoles testés, la composition F3 permet d'améliorer la TLF avec un gain de 4 à 15°C au taux d'additivation de 1000 ppm vol./vol..

Exemple 7 - Évaluation de l'effet de la composition F3 sur l'encrassement d'injecteur diesel (injection directe) selon la procédure CEC DW10 SG-F-098

Des essais d'encrassement d'injecteurs selon la procédure CEC DW10 référencée SG-F-098 ont été réalisés sur une composition de gazole B7 répondant à minima à la spécification EN 590, additivée avec la composition F3 de l'exemple 1, notée **G₁**, ainsi que sur la même composition de gazole B7 vierge, noté **G₀**, évaluées en début et en fin de série de manière à encadrer les résultats et vérifier la stabilité du moteur. Le test utilise un moteur DW10BTED4 développé par PSA Peugeot Citroën, d'une cylindrée de 1998 cm³, à injection directe diesel, conforme aux normes d'émission Euro 4 si le véhicule est équipé d'un filtre à particules. Le tableau 11 résume les caractéristiques principales du moteur :

Tableau 11

Architecture	4 cylindres en ligne, arbre à cames en tête, équipé d'un turbocompresseur et de recirculation des gaz d'échappement EGR
Performances	100kW @ 4000tr/min 320NM @ 2000tr/min
Système d'injection	Common rail avec injecteurs piézoélectriques, 6 trous développé par Continental Automotive, Pression d'injection maximale : 1660bar

Le test d'encrassement mis en œuvre présente les caractéristiques suivantes : La procédure d'encrassement dure 32h. Les 32h sont réparties en quatre périodes de 8h entrecoupées de périodes de macération de 4h chacune pendant lesquelles le moteur est à l'arrêt. Pour accélérer l'encrassement des injecteurs, 1ppm de zinc masse sous forme de neodécanoate de zinc de formule $Zn(C_{10}H_{19}O_2)_2$ est ajouté dans le carburant .

Le test évalue la perte de puissance du moteur après 32h de marche. Une faible perte de puissance traduit un faible encrassement. La composition d'additifs sera donc jugée par son caractère non encrassant et sa capacité à prévenir les dépôts lorsqu'elle est introduite dans le carburant en présence de zinc.

A chaque cycle, on mesure la valeur de la puissance sur le douzième pas (4000tr/min pleine charge). Le résultat de l'essai est la perte de puissance mesurée sur ce point entre la fin d'essai (moyenne linéaire des 5 dernières mesures) et le début de l'essai (moyenne linéaire des 5 premières mesures).

5 La figure 1 montre l'encrassement obtenu pour le carburant de référence $G_0 + 1\text{ppm Zn}$ et pour le carburant selon l'invention $G_1 + 1\text{ppm Zn}$.

A partir de ces mesures, on a déterminé une valeur de perte de puissance pour $G_0 + 1\text{ppm Zn}$ de l'ordre de -5,6% alors qu'aucune perte de puissance n'est observée pour $G_1 + 1\text{ppm Zn}$.

10

Ces résultats montrent que la composition gazole G_1 selon l'invention a, par conséquent, un caractère non encrassant. En outre, la composition d'additifs F3 est remarquable en ce qu'elle a une forte capacité à prévenir les dépôts lorsqu'elle est introduite dans un carburant gazole en présence de zinc.

15

Revendications

1. Compositions d'additifs comprenant les composants suivants :
 - 5 a) au moins un désactivateur de métaux ou agent chélatant,
 - b) au moins un anti-oxydant de type phénol encombré (alkylphénol),
 - c) au moins un agent dispersant et/ou détergent,
 - i) au moins un passivateur de métaux,
et éventuellement
 - 10 d) au moins un neutralisateur d'acidité (acid scavenger en anglais) de type amine aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ;
 - e) au moins un additif de tenue à froid,
 - f) au moins un traceur ou marqueur,
 - g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant,
 - 15 h) au moins un agent biocide.

2. Compositions d'additifs selon la revendication 1, comprenant au moins un solvant organique hydrocarboné et/ou au moins un agent compatibilisant ou co-solvant.
20

3. Compositions d'additifs selon l'une des revendications 1 et 2, dans lesquelles le passivateur de métaux est choisi parmi les dérivés du triazole, seuls ou en mélange.

4. Compositions d'additifs selon la revendication 3, dans lesquelles le passivateur
25 de métaux est choisi parmi les amines substituées par des groupements triazole, seules ou en mélange.

5. Compositions d'additifs selon la revendication 4, dans lesquelles le passivateur de métaux est choisi parmi la N,N-Bis(2-éthylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylméthanamine,
30 (CAS 91273-04-0) et la N,N'-bis-(2 éthylhexyl)-4-méthyl-1H-benzotriazole amine (CAS80584-90-3), seules ou en mélange.

6. Compositions d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lesquelles

- 5 * les désactivateurs de métaux ou agents chélatants a) sont choisis parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD) ;
- * les anti-oxydants de type alkylphénol b) sont choisis parmi les molécules comprenant au moins un groupe phénol encombré (alkylphénols), seules ou en
10 mélange ,
- * les agents dispersants et/ou détergents c) sont choisis parmi les amines substituées, les polyétheramines, les produits de réaction entre un phénol substitué par une chaîne hydrocarbonée un aldéhyde et une amine ou polyamine ou de l'ammoniac, les dispersants carboxyliques, les dispersants aminés issus de la
15 réaction entre des aliphatiques halogénés de haut poids moléculaire avec des amines ou des polyamines, les dispersants polymériques obtenus par polymérisation d'alkylacrylates ou alkylméthacrylates (chaînes alkyles en C8 à C30), des aminoalkylacrylates ou acrylamides et des acrylates substitués par des groupements poly-(oxyéthylène) ;
- 20 * les éventuels neutralisateurs d'acidité d) sont choisis parmi les amines aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques, de préférence la diméthylcyclohexyldiamine ;
- * les éventuels additifs de tenue à froid e) sont choisis parmi les additifs améliorant le point d'écoulement (pour point), les additifs améliorant la température limite de filtrabilité (TLF), les additifs améliorant le point de trouble (cloud point) et/ou les
25 additifs anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines,
- * les passivateurs de métaux sont choisis parmi les amines substituées par des groupements triazole tels que la N,N-Bis(2-éthylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylméthanamine (CAS 91273-04-0) et la N,N'-bis- (2 éthylhexyl) -4-méthyl-1H-benzotriazole amine
30 (CAS80584-90-3).

7. Compositions d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant au moins

a) au moins un séquestrant de métaux a) choisi parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD),

b) au moins un agent anti-oxydant de type phénol encombré b), choisi parmi les molécules comprenant au moins un groupe phénol encombré, seules ou en mélange ,

c) au moins un agent dispersant et/ou détergent c) choisi, de préférence, parmi les PIBSI,

d) au moins un neutralisateur d'acidité de type amine d),

i) au moins un passivateur de métaux i) choisi parmi les amines substituées par des groupements triazole, tels que benzotriazole, toluyltriazole.

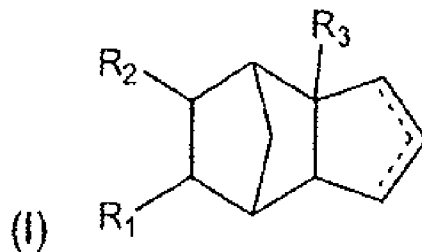
et éventuellement

e) au moins un additif améliorant la tenue à froid choisi parmi les copolymères EVA et/ou terpolymères VEOVA e),

f) au moins un marqueur ou traceur f),

g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant, choisi parmi :

* les composés tricycliques organiques décrits dans EP 1.591.514 qui sont des composés tricycliques organiques de formule (I) ci-après



dans laquelle le cycle cyclopentane est saturé ou insaturé, et R1, R2, R3, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux

hydrocarbonés comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes

ainsi que

- * les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques tels que la vanilline,
- 5 * les esters aliphatiques ou aromatiques, tels que l'acétate de benzyle,
- * les alcools, tels que le linalol, les alcools phényléthyls,
- * les cétones, telles que le camphre cristallisé, l'éthylmaltol,
- * les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle dérivée d'agrumes
- * leurs mélanges, et/ou

10 h) au moins un additif biocide h),

et de préférence le mélange d'au moins un composé tricyclique organique et d'au moins un aldéhyde, un ester, un hydroxyde, une cétone, une huile essentielle.

15 **8.** Compositions d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant :

- de 0,1 à 5 % masse et de préférence de 1 à 2 % masse de séquestrant(s) de métaux a),

- de 1 à 30 % masse et de préférence de 2,5 à 10 % masse d'agent(s) anti-oxydant(s) de type phénol encombré (alkylphénol) b),

20 - de 0,5 à 20 % masse et de préférence de 1 à 10 % masse d'agent(s) dispersant(s) et/ou détergent(s) c),

- de 0 à 20 % masse, de préférence de 0,5 à 20 % masse et avantageusement de 1 à 10 % masse de neutralisateurs d'acidité d),

25 - de 0 à 30 % masse et de préférence de 10 à 20 % masse d'additif(s) de tenue à froid e),

- de 0 à 5 % masse et de préférence de 0,2 à 5 % masse de traceur(s) f),

- de 0 à 10 % masse et de préférence de 2 à 5 % masse d'agent(s) parfumant(s) et/ou masquant(s) d'odeur et/ou réodorant(s) g),

30 - de 0 à 20 % masse et de préférence de 5 à 10 % masse et avantageusement de 1 à 2% masse d'agent(s) biocide(s) h),

- jusqu'à 5% masse, de préférence de 0,1 à 5 % masse, plus préférentiellement de 0,5 à 3,5 % masse de passivateur(s) de métaux i)

- de 10 à 80 % masse et de préférence de 20 à 50 % masse de solvant(s) organique(s) hydrocarboné(s),

5 - de 10 à 60 % masse et de préférence de 20 à 40 % masse d'agent(s) compatibilisant(s) ou co-solvant(s).

10 **9.** Procédé de préparation des compositions telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 8 par mélange, de préférence à température ambiante, des composants a) à c) et du composant i), et éventuellement des composants e) à h) et/ou du ou des solvants et/ou agents compatibilisants et/ou d'autres composants, en une ou plusieurs étapes.

10. Composition de carburant liquide de type gazole comprenant :

15 - une majeure partie d'un mélange à base d'hydrocarbures liquides ayant des températures de distillation comprises entre 150 et 380°C ;

- une mineure partie comprenant au moins une composition d'additifs telle que définie dans l'une des revendications 1 à 8, et éventuellement un ou plusieurs autres additifs que ceux de la ou des compositions d'additifs selon l'invention.

20

11. Composition de carburant liquide de type gazole selon la revendication 10 comprenant de 100 à 2000 ppm, de préférence de 250 à 1000 ppm massiques de composition(s) d'additifs telle(s) que définie(s) dans l'une des revendications 1 à 8.

25 **12.** Composition de carburant liquide de type gazole selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisée en ce que les autres additifs sont choisis parmi les additifs de lubrification ou anti-usure, les améliorants de combustion, les agents anti-mousse, les agents anticorrosion, les détergents.

13. Composition de carburant liquide de type gazole selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée que les autres additifs sont incorporés en quantités allant de 50 à 1500 ppm masse.

5 **14.** Composition de carburant liquide de type gazole non routier selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, comprenant au moins sept parties en volume d'au moins un produit d'origine renouvelable.

10 **15.** Composition de carburant liquide de type gazole non routier selon la revendication 14, dans laquelle le produit d'origine renouvelable est choisi parmi les esters d'acides gras, essentiellement ou exclusivement d'origine animale ou végétale.

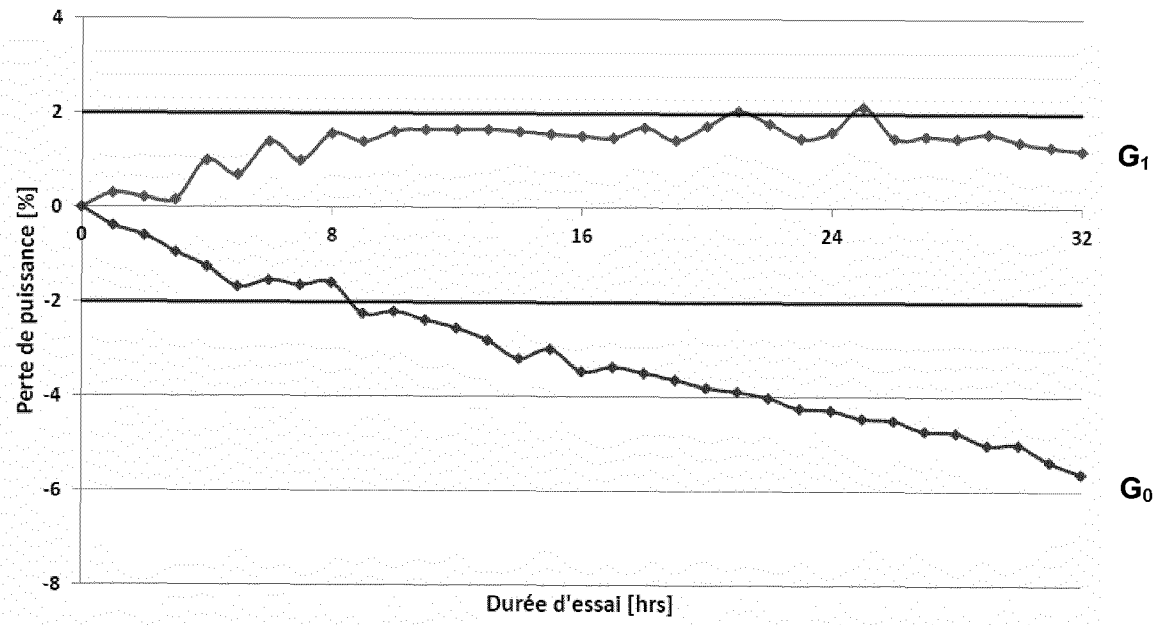


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/063532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	C10L1/14	C10L10/00	C10L10/04	C10L10/14	C10L1/228
	C10L1/183	C10L1/238	C10L1/232	C10L1/222	C10L1/223
	C10L1/196	C10L1/185	C10L1/236	C10L1/197	C10L1/19

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/196372 A1 (WOLF LESLIE R [US]) 23 October 2003 (2003-10-23)	1,2,8,9
Y	paragraphs [0001] - [0004], [0007] - [0010], [0012] - [0017], [0022] - [0029]; claims 1-7,11-15,19; tables I,II -----	3-7, 10-15
Y	DATABASE WPI Section Ch 2011 Thomson Scientific, London, GB; Class A10, AN 2011-G86843 XP002670393, LI H ET AL.: "Additive composition used in diesel composition." & CN 102 051 239 A (CHINA PETROCHEMICAL CO LTD) 11 May 2011 (2011-05-11) abstract ----- -/--	3-7, 10-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 September 2012	Date of mailing of the international search report 26/09/2012
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer de La Morinerie, B
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/063532

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch 2011 Thomson Scientific, London, GB; Class A10, AN 2011-G58797 XP002670392, HUANG Y ET AL.: "Additive composition used for diesel composition", & CN 102 051 240 A (CHINA PETROCHEMICAL CO LTD) 11 May 2011 (2011-05-11) abstract</p>	1-15
A	<p>-----</p> <p>WO 03/095593 A1 (TOTALFINAELF FRANCE [FR]; EYDOUX FRANCK [FR]; BERNASCONI CHRISTIAN [FR] 20 November 2003 (2003-11-20) page 8, line 6 - line 28; claims 1-29; tables 3,4 page 9, line 9 - line 16 page 11, line 16 - page 13, line 8 page 13, line 23 - page 14, line 32</p>	1,2,6-15
A	<p>-----</p> <p>WO 03/038015 A2 (ASS OCTEL [GB]; OCTEL AMERICA INC [US]; HENRY CYRUS PERSHING JR [US];) 8 May 2003 (2003-05-08) page 10, line 3 - page 15, line 25; claims 1,27,41-53 page 16, line 1 - line 29 page 17, line 29 - line 34 page 23, line 8 page 23, line 15</p>	1,2,6-9
A	<p>-----</p> <p>WO 2009/010441 A2 (BASF SE [DE]; LANGE ARNO [DE]; POSSELT DIETMAR [DE]) 22 January 2009 (2009-01-22) page 27, line 12 - line 39; claims 1-4,8-16; example 2 page 29, line 18 - line 27 page 31, line 37 - page 32, line 31 page 38, line 19 - page 39, line 11 page 40, line 42 - page 41, line 11 page 42, line 11 - page 43, line 17 page 44, line 10 - line 19</p>	1,2,6-15
A	<p>-----</p> <p>EP 0 476 196 A1 (ETHYL PETROLEUM ADDITIVES LTD [GB]) 25 March 1992 (1992-03-25) page 9, line 10 - line 38; claims 1,4-7,9,10; examples 1,2,15-17 page 10, line 24 - page 11, line 28 page 15</p>	1,2,6-15
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/063532

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 2008/056203 A2 (INNOSPEC FUEL SPECIALTIES LLC [US]; BURGAZLI CENK [US]) 15 May 2008 (2008-05-15) paragraphs [0001], [0002], [0010] - [0015], [0017], [0018], [0062], [0063], [0069], [0071], [0072], [0075] - [0077], [0080] - [0085], [0087], [0092]; claims 1-15,19-36; tables 2-6 paragraphs [0094], [0097], [0098], [0104], [0107], [0109], [0110], [0112], [0113], [0115], [0116], [0118] - [0121]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,2,6-15
A	<p>WO 2008/065015 A1 (CIBA HOLDING INC [CH]; LI NATALIE R [US]; SCANLON IV EUGENE [US]; CUSA) 5 June 2008 (2008-06-05) page 2, line 10 - line 33; claims 1-10 page 9, line 6 - line 13 page 10, line 12 page 11, line 26 - page 12, line 11 page 16, line 20 - page 17, line 6</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,3-15
A	<p>WO 2009/040586 A1 (INNOSPEC LTD [GB]; MACMILLAN JOHN ALEXANDER [US]) 2 April 2009 (2009-04-02) page 27, line 26 - page 29, line 26; claims 1-3,6-11,13,14 page 31, line 11 - line 16 page 32, line 22 - page 33, line 4</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15
A	<p>EP 1 591 514 A2 (TOTAL FRANCE [FR]) 2 November 2005 (2005-11-02) cited in the application paragraphs [0001], [0029] - [0033], [0055]; claims 1-23</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,2,6-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/063532

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003196372	A1	23-10-2003	NONE

CN 102051239	A	11-05-2011	NONE

CN 102051240	A	11-05-2011	NONE

WO 03095593	A1	20-11-2003	AU 2003251031 A1 11-11-2003 EP 1504078 A1 09-02-2005 FR 2839315 A1 07-11-2003 US 2005223627 A1 13-10-2005 WO 03095593 A1 20-11-2003

WO 03038015	A2	08-05-2003	AU 2002341150 A1 12-05-2003 CA 2465323 A1 08-05-2003 EP 1440137 A2 28-07-2004 US 2003150153 A1 14-08-2003 WO 03038015 A2 08-05-2003

WO 2009010441	A2	22-01-2009	AR 067546 A1 14-10-2009 AU 2008277716 A1 22-01-2009 CA 2690333 A1 22-01-2009 CN 101743294 A 16-06-2010 EP 2171020 A2 07-04-2010 JP 2010533752 A 28-10-2010 KR 20100033536 A 30-03-2010 RU 2010105082 A 27-08-2011 US 2010210492 A1 19-08-2010 WO 2009010441 A2 22-01-2009

EP 0476196	A1	25-03-1992	AU 635158 B2 11-03-1993 AU 8465091 A 26-03-1992 CA 2051452 A1 21-03-1992 DE 69004692 D1 23-12-1993 DE 69004692 T2 10-03-1994 EP 0476196 A1 25-03-1992 ES 2060058 T3 16-11-1994 JP 4234489 A 24-08-1992

WO 2008056203	A2	15-05-2008	AU 2006350703 A1 15-05-2008 BR PI0621909 A2 27-12-2011 CA 2657862 A1 15-05-2008 CN 101535451 A 16-09-2009 EP 2052061 A2 29-04-2009 JP 2009542889 A 03-12-2009 US 2009300974 A1 10-12-2009 WO 2008056203 A2 15-05-2008

WO 2008065015	A1	05-06-2008	CA 2670065 A1 05-06-2008 CN 101541928 A 23-09-2009 EP 2087074 A1 12-08-2009 JP 2010511067 A 08-04-2010 KR 20090089851 A 24-08-2009 NZ 576674 A 30-03-2012 TW 200846458 A 01-12-2008 US 2008127550 A1 05-06-2008 WO 2008065015 A1 05-06-2008

WO 2009040586	A1	02-04-2009	AR 068273 A1 11-11-2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/063532

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
		CL 28872008 A1	24-10-2008	
		EP 2205705 A1	14-07-2010	
		TW 200932891 A	01-08-2009	
		US 2010293844 A1	25-11-2010	
		WO 2009040586 A1	02-04-2009	

EP 1591514	A2	02-11-2005	EP 1591514 A2	02-11-2005
			FR 2869621 A1	04-11-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2012/063532

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE				
INV.	C10L1/14	C10L10/00	C10L10/04	C10L10/14
	C10L1/183	C10L1/238	C10L1/232	C10L1/222
	C10L1/196	C10L1/185	C10L1/236	C10L1/197
				C10L1/228
				C10L1/223
				C10L1/19
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10L				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	US 2003/196372 A1 (WOLF LESLIE R [US]) 23 octobre 2003 (2003-10-23)	1,2,8,9		
Y	alinéas [0001] - [0004], [0007] - [0010], [0012] - [0017], [0022] - [0029]; revendications 1-7,11-15,19; tableaux I,II -----	3-7, 10-15		
Y	DATABASE WPI Section Ch 2011 Thomson Scientific, London, GB; Class A10, AN 2011-G86843 XP002670393, LI H ET AL.: "Additive composition used in diesel composition." & CN 102 051 239 A (CHINA PETROCHEMICAL CO LTD) 11 mai 2011 (2011-05-11) abrégé ----- -/--	3-7, 10-15		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe				
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
18 septembre 2012		26/09/2012		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé		
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		de La Morinerie, B		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Section Ch 2011 Thomson Scientific, London, GB; Class A10, AN 2011-G58797 XP002670392, HUANG Y ET AL.: "Additive composition used for diesel composition", & CN 102 051 240 A (CHINA PETROCHEMICAL CO LTD) 11 mai 2011 (2011-05-11) abrégé</p>	1-15
A	<p>----- WO 03/095593 A1 (TOTALFINAELF FRANCE [FR]; EYDOUX FRANCK [FR]; BERNASCONI CHRISTIAN [FR] 20 novembre 2003 (2003-11-20) page 8, ligne 6 - ligne 28; revendications 1-29; tableaux 3,4 page 9, ligne 9 - ligne 16 page 11, ligne 16 - page 13, ligne 8 page 13, ligne 23 - page 14, ligne 32</p>	1,2,6-15
A	<p>----- WO 03/038015 A2 (ASS OCTEL [GB]; OCTEL AMERICA INC [US]; HENRY CYRUS PERSHING JR [US];) 8 mai 2003 (2003-05-08) page 10, ligne 3 - page 15, ligne 25; revendications 1,27,41-53 page 16, ligne 1 - ligne 29 page 17, ligne 29 - ligne 34 page 23, ligne 8 page 23, ligne 15</p>	1,2,6-9
A	<p>----- WO 2009/010441 A2 (BASF SE [DE]; LANGE ARNO [DE]; POSSELT DIETMAR [DE]) 22 janvier 2009 (2009-01-22) page 27, ligne 12 - ligne 39; revendications 1-4,8-16; exemple 2 page 29, ligne 18 - ligne 27 page 31, ligne 37 - page 32, ligne 31 page 38, ligne 19 - page 39, ligne 11 page 40, ligne 42 - page 41, ligne 11 page 42, ligne 11 - page 43, ligne 17 page 44, ligne 10 - ligne 19</p>	1,2,6-15
A	<p>----- EP 0 476 196 A1 (ETHYL PETROLEUM ADDITIVES LTD [GB]) 25 mars 1992 (1992-03-25) page 9, ligne 10 - ligne 38; revendications 1,4-7,9,10; exemples 1,2,15-17 page 10, ligne 24 - page 11, ligne 28 page 15</p> <p>----- -/--</p>	1,2,6-15

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>WO 2008/056203 A2 (INNOSPEC FUEL SPECIALTIES LLC [US]; BURGAZLI CENK [US]) 15 mai 2008 (2008-05-15) alinéas [0001], [0002], [0010] - [0015], [0017], [0018], [0062], [0063], [0069], [0071], [0072], [0075] - [0077], [0080] - [0085], [0087], [0092]; revendications 1-15,19-36; tableaux 2-6 alinéas [0094], [0097], [0098], [0104], [0107], [0109], [0110], [0112], [0113], [0115], [0116], [0118] - [0121]</p> <p>-----</p>	1,2,6-15
A	<p>WO 2008/065015 A1 (CIBA HOLDING INC [CH]; LI NATALIE R [US]; SCANLON IV EUGENE [US]; CUSA) 5 juin 2008 (2008-06-05) page 2, ligne 10 - ligne 33; revendications 1-10 page 9, ligne 6 - ligne 13 page 10, ligne 12 page 11, ligne 26 - page 12, ligne 11 page 16, ligne 20 - page 17, ligne 6</p> <p>-----</p>	1,3-15
A	<p>WO 2009/040586 A1 (INNOSPEC LTD [GB]; MACMILLAN JOHN ALEXANDER [US]) 2 avril 2009 (2009-04-02) page 27, ligne 26 - page 29, ligne 26; revendications 1-3,6-11,13,14 page 31, ligne 11 - ligne 16 page 32, ligne 22 - page 33, ligne 4</p> <p>-----</p>	1-15
A	<p>EP 1 591 514 A2 (TOTAL FRANCE [FR]) 2 novembre 2005 (2005-11-02) cité dans la demande alinéas [0001], [0029] - [0033], [0055]; revendications 1-23</p> <p>-----</p>	1,2,6-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/063532

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003196372	A1	23-10-2003	AUCUN	

CN 102051239	A	11-05-2011	AUCUN	

CN 102051240	A	11-05-2011	AUCUN	

WO 03095593	A1	20-11-2003	AU 2003251031 A1 EP 1504078 A1 FR 2839315 A1 US 2005223627 A1 WO 03095593 A1	11-11-2003 09-02-2005 07-11-2003 13-10-2005 20-11-2003

WO 03038015	A2	08-05-2003	AU 2002341150 A1 CA 2465323 A1 EP 1440137 A2 US 2003150153 A1 WO 03038015 A2	12-05-2003 08-05-2003 28-07-2004 14-08-2003 08-05-2003

WO 2009010441	A2	22-01-2009	AR 067546 A1 AU 2008277716 A1 CA 2690333 A1 CN 101743294 A EP 2171020 A2 JP 2010533752 A KR 20100033536 A RU 2010105082 A US 2010210492 A1 WO 2009010441 A2	14-10-2009 22-01-2009 22-01-2009 16-06-2010 07-04-2010 28-10-2010 30-03-2010 27-08-2011 19-08-2010 22-01-2009

EP 0476196	A1	25-03-1992	AU 635158 B2 AU 8465091 A CA 2051452 A1 DE 69004692 D1 DE 69004692 T2 EP 0476196 A1 ES 2060058 T3 JP 4234489 A	11-03-1993 26-03-1992 21-03-1992 23-12-1993 10-03-1994 25-03-1992 16-11-1994 24-08-1992

WO 2008056203	A2	15-05-2008	AU 2006350703 A1 BR PI0621909 A2 CA 2657862 A1 CN 101535451 A EP 2052061 A2 JP 2009542889 A US 2009300974 A1 WO 2008056203 A2	15-05-2008 27-12-2011 15-05-2008 16-09-2009 29-04-2009 03-12-2009 10-12-2009 15-05-2008

WO 2008065015	A1	05-06-2008	CA 2670065 A1 CN 101541928 A EP 2087074 A1 JP 2010511067 A KR 20090089851 A NZ 576674 A TW 200846458 A US 2008127550 A1 WO 2008065015 A1	05-06-2008 23-09-2009 12-08-2009 08-04-2010 24-08-2009 30-03-2012 01-12-2008 05-06-2008 05-06-2008

WO 2009040586	A1	02-04-2009	AR 068273 A1	11-11-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/063532

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
		CL 28872008 A1	24-10-2008	
		EP 2205705 A1	14-07-2010	
		TW 200932891 A	01-08-2009	
		US 2010293844 A1	25-11-2010	
		WO 2009040586 A1	02-04-2009	

EP 1591514	A2	02-11-2005	EP 1591514 A2	02-11-2005
			FR 2869621 A1	04-11-2005
