(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 910 018**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **07 55827**

(51) Int Cl[8] : ***C 10 L 1/22*** *(2006.01), C 10 L 1/16, 10/04*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 18.06.07.

(30) **Priorité :** 15.12.06 US 11639200.

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 20.06.08 Bulletin 08/25.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *AFTON CHEMICAL CORPORATION* — US.

(72) **Inventeur(s) :** MALFER DENNIS J et THOMAS MAY D.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** SANTARELLI.

(54) DETERGENTS DE MANNICH POUR CARBURANTS HYDROCARBONES.

(57) L'invention concerne une composition d'additifs pour carburants, comprenant un produit de réaction de Mannich obtenu en faisant réagir une polyamine, un composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle et un aldéhyde, et un véhicule liquide.

L'invention concerne également une composition de carburant comprenant un carburant hydrocarboné et ladite composition d'additifs pour carburants.

Domaine d'application : utilisation desdites compositions pour limiter efficacement la formation de dépôts dans les moteurs, sur la soupape d'admission, dans les injecteurs de carburant par la lumière d'admission et les chambres de combustion.

FR 2 910 018 - A1

La présente invention concerne des produits de condensation nouveaux du type base de Mannich, et des compositions de carburants comprenant lesdits produits de Mannich, qui sont efficaces pour lutter contre les dépôts dans les moteurs, dans des moteurs à combustion interne.

Des dépôts tendent à s'accumuler à l'intérieur d'un moteur à moins que l'essence contienne des additifs efficaces limitant les dépôts. Etant donné que la plupart des essences de base sont formulées à des spécifications réglementaires similaires, les performances des additifs limitant les dépôts peuvent être très importantes pour faire la différence entre diverses marques d'essences du point de vue des performances. Au cours des années, des travaux considérables ont été consacrés à l'élaboration d'additifs pour lutter contre (prévenir ou réduire) la formation de dépôts, en particulier dans les systèmes d'induction de carburant des moteurs à combustion interne à allumage par étincelle.

Des additifs qui peuvent limiter efficacement les dépôts dans les moteurs ont été le sujet d'activités de recherche considérables dans ce domaine ; cependant, des améliorations supplémentaires sont désirées.

L'invention propose des produits de réaction de Mannich ayant de puissantes propriétés de pouvoir détergent dans des carburants hydrocarbonés efficaces pour obtenir une limitation améliorée des dépôts dans des moteurs à combustion interne à allumage par étincelle et à allumage par compression. Ces composés détergents sont fournis sous forme de produits de Mannich de la réaction de condensation : (i) d'une polyamine ayant des groupes amino primaires, (ii) d'un composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle et (iii) d'un aldéhyde, la réaction de Mannich étant conduite avec un rapport molaire total (i):(ii):(iii) tel que, par exemple, la polyamine (i) soit apte à la réaction avec le composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle (ii) de manière à obtenir

l'intermédiaire substantiellement pur, intermédiaire qui est apte à réagir avec l'aldéhyde (iii) pour obtenir le produit de réaction de Mannich en un produit substantiellement pur.

Une caractéristique importante de l'invention est la conduite de la réaction de condensation de Mannich de telle sorte que le produit de réaction soit substantiellement pur, notamment dans un procédé qui est aisément effectué à plus grande échelle et qui peut être effectué sous forme d'un procédé appelé procédé "direct". Ces produits de réaction de Mannich provoquent non seulement une limitation améliorée des dépôts sur la soupape d'admission, mais également une limitation améliorée des dépôts dans les régions "plus froides" du moteur, dans des moteurs à combustion interne à allumage par étincelle ou à allumage par compression. Par exemple, en plus de la limitation sur les soupapes d'admission, on a découvert que ces produits sont également efficaces pour lutter contre (c'est-à-dire prévenir et/ou réduire) le colmatage des injecteurs de carburant dans l'allumeur d'admission ou les dépôts dans les injecteurs directs, les dépôts dans la chambre de combustion et les souillures dans les orifices d'admission. Les produits de réaction de Mannich de l'invention satisfont et réussissent non seulement les tests industriels de performance de limitation des dépôts concernant les soupapes d'admission, mais également des tests industriels concernant les injecteurs de carburant dans la lumière d'admission (à savoir norme ASTM D-6421, essais sur bâti PFI), en soutenant favorablement la comparaison avec des détergents de Mannich comparatifs qui ont échoué à l'essai sur bâti PFI.

Dans un aspect de l'invention, les produits de réaction de Mannich peuvent présenter des performances IVD au moins identiques ou améliorées, par comparaison avec d'autres produits de réaction de Mannich obtenus à d'autres rapports molaires (1:1:1, 1:2:1, etc.) lorsqu'ils sont

testés sur un moteur Ford d'essai de 2,3 litres ou, par exemple, le moteur Dodge Intrepid. Ces performances IVD peuvent être obtenues tout en obtenant également une amélioration des performances sur bâti PFI.

Dans un aspect de l'invention, les produits de réaction de Mannich sont substantiellement purs et ne sont pas des mélanges complexes de constituants multiples et sous-produits multiples, tels qu'ils peuvent être obtenus lorsque la réaction de Mannich est conduite en utilisant des rapports molaires s'écartant substantiellement du rapport de l'invention.

Dans un aspect de l'invention, les produits de réaction de Mannich peuvent être préparés dans un récipient de réaction, appelé parfois procédé de réaction direct.

Dans une forme de réalisation, une polyamine ayant un groupe amino primaire, utilisée dans la réaction de Mannich peut être choisie entre (A) des polyamines cycliques aliphatiques ayant des groupes amino primaires et (B) des polyamines acycliques aliphatiques ayant des groupes amino primaires, ou leurs associations. De préférence, les amines primaires sont présentes sur des atomes de carbone adjacents, ou bien sur des atomes de carbone séparés par un groupe méthylène, sous réserve que la polyamine choisie soit capable de former un noyau hétérocyclique pentagonal ou hexagonal ayant deux atomes d'azote dans le noyau sur le schéma réactionnel décrit ici.

Dans une autre forme de réalisation, un produit de réaction de Mannich est obtenu en faisant réagir (i) du 1,2-diamino-cyclohexane, du 1,3-diaminopropane ou du 1,2-diaminoéthane, (ii) du crésol et/ou phénol à substituant polyisobutylène et (iii) du formaldéhyde, la réaction de Mannich étant conduite avec un rapport molaire total (i):(ii):(iii) d'approximativement 1:2:3.

Le produit de réaction de Mannich peut être dispersé dans un véhicule liquide pour fournir un concentré d'additifs pour carburants, destiné à des carburants à base

d'hydrocarbures pour moteurs. Dans un aspect de cette forme de réalisation, un exemple de composition d'additifs pour carburants comprend (a) un produit de réaction de Mannich obtenu en faisant réagir (i) une polyamine ayant des groupes amino primaires qui est capable de former un intermédiaire substantiellement pur dans la réaction de condensation de Mannich, ledit intermédiaire ayant un groupement hétérocyclique azoté pentagonal ou hexagonal, (ii) un composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle et (iii) un aldéhyde, la réaction étant conduite en utilisant un rapport molaire (i):(ii):(iii) de telle sorte que ladite polyamine soit apte à réagir avec composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle (ii) afin d'obtenir l'intermédiaire substantiellement pur, intermédiaire qui est apte à réagir avec l'aldéhyde (iii) pour obtenir le produit de réaction de Mannich sous forme d'un produit substantiellement pur ; et (b) un véhicule liquide.

Une forme de réalisation supplémentaire comprend des carburants pour des moteurs à allumage par étincelle et à compression auxquels ont été incorporés les divers produits de réaction de Mannich et/ou concentrés d'additifs de l'invention décrits ici, et des procédés pour limiter (c'est-à-dire prévenir ou réduire) les dépôts sur les soupapes des moteurs dans un certain nombre d'endroits du moteur, comprenant un ou plusieurs des éléments consistant en les soupapes d'admission, les injecteurs de carburant par la lumière d'admission, les injecteurs directs d'essence, les chambres de combustion, les orifices d'admission de carburant, etc., dans un moteur à combustion interne en alimentant et/ou en faisant fonctionner le moteur avec une composition de carburant de l'invention. D'autres formes de réalisation et caractéristiques de l'invention deviendront plus manifestes d'après la description suivante et les revendications annexées.

Produit de réaction de Mannich. Les composés détergents du présent mémoire sont utiles comme additifs en limitant les dépôts dans les carburants pour moteurs et

comprennent le produit de réaction de Mannich : (i) d'une polyamine ayant des groupes amino primaires, (ii) d'un composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle et (iii) d'un aldéhyde en un rapport molaire total (des corps réactionnels) tel que, par exemple, la polyamine (i) soit apte à réagir avec ledit composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle (ii) de manière à obtenir l'intermédiaire substantiellement pur, intermédiaire qui est apte à réagir avec un aldéhyde (iii) pour obtenir le produit de réaction de Mannich sous forme d'un produit substantiellement pur. De préférence, le rapport molaire total (i):(ii):(iii) peut être approximativement de 1:2:3.

Un produit de réaction de Mannich de la présente invention est substantiellement pur. Par exemple, un produit de réaction de Mannich qui peut être pur à au moins environ 80 %, de préférence pur à au moins environ 85 %, peut être obtenu. En principe, les produits de réaction de Mannich de la présente invention peuvent être purs à au moins environ 90 - environ 95 %.

Les réactions de diamines aliphatiques avec le formaldéhyde sont décrites par Krassig, Makromol. Chem. 17:119 (1956), avec la formation de noyaux pentagonaux et de noyaux hexagonaux décrite par T. Araki et al., Macromolecules, 21:1995 (1988).

Groupes amine de la polyamine : Le corps réactionnel polyamine utilisé dans la réaction de Mannich est une polyamine qui possède un ou plusieurs groupes amino convenablement réactifs dans la même molécule afin d'assurer la réaction de Mannich. Le groupe amino réactif peut être un groupe primaire ou secondaire dans la molécule, bien qu'un ou plusieurs groupes amino primaires puissent être préférés. Les polyamines doivent être capables de former un intermédiaire cyclique azoté pentagonal ou hexagonal substantiellement pur (l'intermédiaire comprend un groupement hétérocyclique pentagonal ou hexagonal ayant au moins deux atomes d'azote dans le noyau)

par réaction avec le composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle, intermédiaire qui est lui-même capable d'être amené à réagir avec l'aldéhyde choisi pour obtenir un produit de réaction de Mannich substantiellement pur. En conséquence, les polyamines choisies comprennent de préférence des diamines de manière à réduire, sinon éviter, les réactions secondaires et sous-produits. A titre de préférence supplémentaire, dans une diamine choisie, les groupes amine sont des groupes amine primaires liés respectivement à des atomes de carbone adjacents, ou liés à des atomes de carbone respectifs qui sont espacés par un groupe méthylène intermédiaire.

En principe, avec les réserves et préférences indiquées ici, un corps réactionnel polyamine aliphatique acyclique représentatif peut comprendre une alkylène-polyamine ayant un groupe amino primaire qui est protégé physiquement et stériquement pour éviter ou au moins entraver de façon significative son aptitude à participer à la réaction de condensation de Mannich, sous réserve que le corps réactionnel soit choisi de manière à produire essentiellement l'intermédiaire cible, à savoir l'intermédiaire substantiellement pur (l'intermédiaire possède un groupement hétérocyclique pentagonal ou hexagonal ayant au moins deux atomes d'azote dans le noyau). Une telle polyamine peut être choisie parmi celles décrites dans la demande des E.U.A. N° 11/336 037, déposée le 20 janvier 2006, dont le mémoire descriptif total est incorporé ici à titre de référence. Le groupe amino est généralement fixé à un atome de carbone secondaire ou tertiaire dans la polyamine et est capable d'assurer la réaction de Mannich. Le groupe amino réactif peut être un groupe amino primaire ou secondaire dans la molécule. De préférence, les groupes amino sont des groupes amino primaires, mais encore, la polyamine choisie est dépourvue d'autres substituants qui favorisent ou sont capables de former des sous-produits dans une réaction de Mannich, ce qui concorde avec l'objectif de formation d'un

intermédiaire substantiellement pur comprenant un groupement hétérocyclique pentagonal ou hexagonal qui possède au moins deux atomes d'azote dans le noyau.

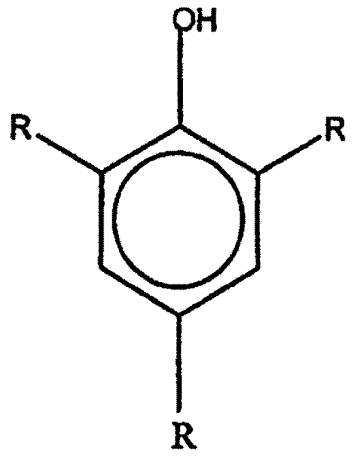
Une polyamine convenable utile pour une réaction de Mannich ici n'a pas besoin qu'un groupe amino, tel qu'un groupe amino primaire, soit protégé physiquement et stériquement pour empêcher ou au moins entraver de façon significative son aptitude à participer à la réaction de Mannich.

Les polyamines convenables comprennent des polyamines cycliques aliphatiques, en particulier des polyaminocycloalcanes, comme les polyaminocyclohexanes, et certaines alkyldiamines inférieures. La polyamine est choisie de manière à pouvoir obtenir un intermédiaire cyclique pentagonal ou hexagonal substantiellement pur désiré (un groupement hétérocyclique pentagonal ou hexagonal ayant au moins deux atomes d'azote dans le noyau) qui est lui-même capable d'être amené à réagir pour obtenir un produit substantiellement pur de réaction de Mannich.

Les polyaminocyclohexanes peuvent comprendre, à titre d'exemple, des 1,2-diaminocyclohexanes ("DAC"). Des 1,2-diaminocyclohexanes, par exemple, sont disponibles sous forme d'un mélange d'isomères, comme les isomères cis et trans. Des formes isomères isolées ou pures de ces composés peuvent également être utilisées comme tel corps réactionnel.

Des polyamines aliphatiques acycliques possédant un ou plusieurs groupes amino primaires comprennent l'éthylènediamine et le 1,3-diaminopropane. Ces polyamines peuvent être utilisées pour former l'intermédiaire cyclique pentagonal ou hexagonal, respectivement, substantiellement pur désiré.

Composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle. Des exemples de composés hydroxyaromatiques à substituants hydrocarbyle qui peuvent être utilisés dans la formation des produits détergents de Mannich de la présente invention sont représentés par la formule suivante :



dans laquelle chaque groupe R représente H, un groupe alkyle en C_1 à C_4, ou un substituant hydrocarbyle ayant un poids moléculaire moyen (M_w) d'environ 300 à environ 2000, en particulier d'environ 500 à environ 1500, comme déterminé par chromatographie de perméation sur gel (CPG), sous réserve qu'au moins un groupe R représente H et un groupe R représente un substituant hydrocarbyle, comme défini dessus.

Des substituants hydrocarbyle représentatifs comprennent des polymères polyoléfines, tels que le polypropylène, le polybutène, le polyisobutylène et des copolymères éthylène-alpha-oléfine. D'autres substituants hydrocarbyle à chaîne longue similaires peuvent également être utilisés. Des exemples comprennent des copolymères de butylène et/ou d'isobutylène et/ou de propylène, et d'un ou plusieurs comonomères mono-oléfiniques copolymérisables avec ceux-ci (par exemple éthylène, 1-pentène, 1-hexène, 1-octène, 1-décène, etc.), la molécule de copolymère contenant au moins 50 % en poids de motifs butylène et/ou isobutylène et/ou propylène. Les comonomères polymérisés avec le propylène ou de tels butènes peuvent être aliphatiques et peuvent contenir également des groupes non aliphatiques, par exemple le styrène, le o-méthylstyrène, le p-méthylstyrène, le divinylbenzène, etc. Ainsi, dans tous les cas, les polymères et copolymères résultants utilisés dans la formation du composé hydroxyaromatique à

substituant alkyle sont des polymères hydrocarbonés substantiellement aliphatiques. Les substituants hydrocarbyle des polymères polyoléfiniques peuvent posséder au moins 20 %, approximativement au moins 50 % et plus particulièrement au moins 70 % de leurs doubles liaisons oléfiniques à une position terminale sur la chaîne carbonée, sous forme de l'isomère vinylidène hautement réactif.

Le polybutylène est particulièrement utile. Sauf spécifiquement contraire ici, le terme "polybutylène" est utilisé dans un sens général pour désigner des polymères préparés à partir de 1-butène ou d'isobutène "pur" ou "substantiellement pur", et des polymères préparés à partir de mélanges de deux ou de un seul des trois monomères consistant en 1-butène, 2-butène et isobutène. Des qualités commerciales de ces polymères peuvent contenir également des quantités insignifiantes d'autres oléfines.

Le polyisobutylène est également particulièrement utile. Des polyisobutènes appelés polyisobutènes de forte réactivité, comprenant des proportions relativement élevées de molécules du polymère ayant un groupe vinylidène terminal, ce qui signifie qu'au moins 20 % des doubles liaisons oléfiniques terminales totales dans le polyisobutène comprennent un isomère alkylvinylidène, avantageusement au moins 50 %, et plus avantageusement au moins 70 %, formés par des procédés tels que ceux décrits, par exemple, dans le brevet des E.U.A. N° 4 152 499 et le document d'Allemagne de l'ouest Offenlegungsschrift N° 29 04 314, sont des polyalcènes préférés à des fins d'utilisation dans la formation du corps réactionnel hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle. Des composés pouvant être également utilisés convenablement dans la formation des corps réactionnels hydroxyaromatiques à substituants à chaîne longue de la présente invention sont des copolymères éthylène-alpha-oléfiniques ayant une moyenne en nombre du poids moléculaire de 500 à 3000, dans lesquels une proportion d'au moins environ 30 % des chaînes

du polymère contiennent une insaturation éthylidène terminale.

Dans une forme de réalisation, le composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle possède un groupe R qui représente H, un groupe R qui représente un groupe alkyle en C_1 à C_4 et un groupe R qui représente un substituant hydrocarbyle ayant un poids moléculaire moyen d'environ 300 à environ 2000. En utilisant un composé hydroxyaromatique substitué qui possède un seul site pour que la réaction de Mannich se produise, c'est-à-dire dans lequel une seule position ortho- ou para- est non substituée (c'est-à-dire dans lequel un groupe R représente H) en association avec un groupe amine, mais non avec tous les groupes amine primaire, sur une polyamine telle que définie ici, on obtient des produits détergents de Mannich qui sont très efficaces pour empêcher ou même réduire les dépôts dans les moteurs dans différentes régions d'un moteur à combustion interne.

Dans une forme de réalisation particulière, le composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle peut être obtenu en alkylant le o-crésol avec un polymère hydrocarbylique de haut poids moléculaire, tel qu'un groupe polymère hydrocarbylique ayant un poids moléculaire moyen d'environ 300 à environ 2000, pour fournir un crésol à substituant alkyle. Dans une forme de réalisation plus particulière, le o-crésol est alkylé avec un polyisobutylène ayant un poids moléculaire d'environ 300 à environ 2000 pour donner un crésol à substituant polyisobutylène. Dans une forme de réalisation très particulière, le o-crésol est alkylé avec un polyisobutylène (PIB) ayant un poids moléculaire moyen d'environ 500 à environ 1500 pour fournir un crésol à substituant polyisobutylène (PIB-crésol).

Dans une autre forme de réalisation particulière, le composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle peut être obtenu en alkylant le o-phénol avec un polymère

hydrocarbylique de haut poids moléculaire, tel qu'un groupe polymère hydrocarbylique ayant un poids moléculaire moyen d'environ 300 à environ 2000, pour fournir un phénol à substituant alkyle. Dans une forme de réalisation particulière, le o-crésol est alkylé avec un polybutylène ayant un poids moléculaire moyen d'environ 500 à environ 1500 pour fournir un crésol à substituant polybutylène.

Cependant, n'importe quel composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle aisément réactif dans la réaction de condensation de Mannich peut être utilisé. Les substituants hydrocarbyle peuvent contenir une certaine insaturation résiduelle mais, en général, ils sont substantiellement saturés.

L'alkylation du composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle est habituellement effectuée en présence d'un catalyseur d'alkylation, tel qu'un catalyseur du type acide de Lewis (par exemple BF_3 ou $AlCl_3$), à une température d'environ 30 à environ 200°C. Pour une polyoléfine utilisée comme substituant hydrocarbylique, celle-ci a de préférence une polydispersité d'environ 1 à environ 4, de préférence d'environ 1 à environ 2, comme déterminé par CPG. Des procédés convenables pour l'alkylation des composés hydroxyaromatiques de la présente invention sont généralement bien connus dans ce domaine, par exemple comme décrit dans le document GB 1 159 368 et les brevets des E.U.A. N° 4 238 628, 5 300 701 et 5 876 468.

Aldéhyde. Des aldéhydes représentatifs destinés à être utilisés dans la préparation des produits du type base de Mannich comprennent des aldéhydes aliphatiques et des aldéhydes aromatiques. Les aldéhydes aliphatiques comprennent des aldéhydes en C_1 à C_6, tels que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le valéraldéhyde et l'hexanal-aldéhyde. Des aldéhydes aromatiques qui peuvent être utilisés comprennent, par exemple, le benzaldéhyde et le salicylaldéhyde. Des aldéhydes hétérocycliques illustratifs destinés à être utilisés ici

sont le furfural et le thiophène-aldéhyde, etc. Des réactifs également utiles sont des réactifs de production de formaldéhyde, tels que le paraformaldéhyde, ou des solutions aqueuses de formaldéhyde telles que le formol. Le formaldéhyde et le formol sont préférés.

Synthèse d'un produit de réaction de Mannich. Pour préparer les produits de Mannich de l'invention, une réaction de Mannich de la polyamine, du composé hydroxy-aromatique à substituant hydrocarbyle et d'aldéhyde peut être conduite à une température comprise dans un intervalle comparable à celui décrit dans la demande des E.U.A. N° 11/336 037. Une plage de températures convenable peut aller d'environ 40°C à environ 200°C. Cependant, on notera que la réaction peut commencer à une température plus basse, par exemple de 30°C. La réaction peut être conduite en masse (aucun diluant ou solvant) ou dans un solvant ou diluant. L'eau se dégage et peut être éliminée par distillation azéotrope au cours de la réaction. Par exemple, la température est habituellement élevée, par exemple à 150°C, lors de l'élimination de l'eau qui se dégage dans la réaction. Les temps classiques de la réaction vont d'environ 3 à environ 4 heures, bien que des temps plus longs ou plus brefs puissent être utilisés de la manière nécessaire ou désirée, comme on le notera d'après la demande des E.U.A. simultanément pendante N° 11/336 037.

Un exemple de procédé peut débuter par l'introduction d'un constituant hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle (ii) dans le récipient de réaction conjointement avec un solvant aromatique convenable pour obtenir un mélange (des solvants convenables comprennent également des solvants non aromatiques, comme l'heptane, auquel cas la température peut différer quelque peu, comme cela est connu de l'homme de l'art). Le mélange est mélangé, par exemple par agitation, sous une atmosphère inerte, telle qu'une atmosphère de N_2 protectrice réglée à une SCFH convenable. Un intervalle de SCFH convenable va nominalement de 0,1 à

0,2 SCFH. Il est préférable d'ajouter la polyamine (i) lorsque le mélange est homogène et est à une température modérée, par exemple d'environ 40 à environ 45°C. De préférence, le rapport molaire du constituant hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle (ii) à la polyamine (i) est d'approximativement 2:1. L'intermédiaire obtenu est substantiellement pur et peut être utilisé tel quel, sans nécessiter un retraitement ou un isolement laborieux ou coûteux. L'aldéhyde choisi, comme le formaldéhyde, est ajouté. De préférence, la quantité d'aldéhyde (iii) ajoutée est telle que le rapport molaire (i):(ii):(iii) soit approximativement de 1:2:3. La température s'élève par exemple à une valeur d'environ 45 à environ 50°C. La température est élevée à une valeur inférieure à 100°C, par exemple à environ 80°C, et le récipient et son contenu peuvent être maintenus à cette température pendant environ 30 minutes à 60 minutes. Puis une distillation peut être effectuée en utilisant un piège de Dean-Stark ou un appareil équivalent et la température est réglée à une température élevée de 130 à environ 150°C, par exemple d'environ 145°C, et il faut noter que la distillation peut commencer après une période de temps permettant au mélange réactionnel d'atteindre une température d'environ 95 à 105°C. Une fois que la distillation a commencé, le débit de gaz consistant en l'atmosphère inerte (tel qu'une atmosphère de N_2 protectrice) peut être augmenté à une valeur de 0,1 SCFH à environ 1,0 SCFH, par exemple de 0,5 SCFH. La température est maintenue à la température élevée choisie pendant un temps suffisant, qui peut être un temps supplémentaire d'environ 2 heures à environ 2,5 heures. Après distillation, on peut ajouter au produit de réaction un tel solvant supplémentaire, de la manière désirée pour obtenir le concentré d'additifs (appelé parfois formulation d'additifs) contenant le produit de réaction de Mannich. Par exemple, un concentré d'additifs peut être préparé en

ajoutant un ou plusieurs solvants choisis de façon que le concentré contienne environ 25 % de solvant. Un tel concentré est soumis convenablement à un prélèvement d'échantillon à des fins de contrôle de qualité et convient également pour un test sur moteur.

Une caractéristique importante de l'invention est la proportion molaire relative des corps réactionnels essentiels dans la réaction de Mannich. En général, le rapport molaire total polyamine (i):composé hydroxy-aromatique à substituant hydrocarbyle (ii):aldéhyde est tel que, par exemple, la polyamine (i) soit apte à réagir avec le composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle (ii) de manière à obtenir l'intermédiaire substantiellement pur, intermédiaire qui est apte à réagir avec l'aldéhyde (iii) pour obtenir le produit de réaction de Mannich sous forme d'un produit substantiellement pur. De préférence, le rapport molaire total (i):(ii):(iii) est approximativement de 1:2:3, à titre d'exemple. Dans le contexte de l'invention, un rapport molaire d'approximativement 1:2:3 désigne un rapport ± 5 %, tel qu'un rapport de 1 mole (± 5 %) à 2 moles (± 5 %) à 3 moles (± 5 %), respectivement. Le rapport molaire 1:2:3 est préféré, tandis qu'une l'utilisation de proportions approximativement équimolaires des trois corps réactionnels de la réaction de Mannich n'est pas préférée. Si une quantité inférieure à 1 mole de polyamine et/ou une quantité inférieure à 1 mole d'aldéhyde sont utilisées par mole de composé hydroxyaromatique, certains corps réactionnels, tel que le composé hydroxyaromatique, resteront soustraits à la réaction et le produit de Mannich sera moins actif, sera substantiellement moins pur et pourra présenter de plus faibles performances IVD et de plus faibles performances dans l'essai sur bâti PFI. En conséquence, on a considéré que, si des rapports plus élevés, supérieurs à environ 1:1:1, c'est-à-dire une quantité de polyamine bien supérieure à 1 mole et/ou une quantité d'aldéhyde bien supérieure à 1 mole sont utilisées

par mole d'un composé hydroxyaromatique, des sous-produits indésirables peuvent se former ou bien des quantités substantielles de polyamine ou d'aldéhydes n'ayant pas réagi peuvent être présentes dans le produit fini ou doivent être éliminées par entraînement du mélange réactionnel, entraînant une perte de matières de départ. L'utilisation du rapport molaire total spécifié des corps réactionnels dans la présente invention, approximativement de 1:2:3, conjointement avec l'utilisation des polyamines choisies d'après les critères décrits ici, donne un produit de réaction de Mannich substantiellement pur présentant d'excellentes capacités de performance et propriétés physiques.

Lors de la conduite des réactions, le rapport molaire de la présente invention est relativement aisé à maintenir et réguler et, ainsi, il permet d'éviter une erreur de l'opérateur lors de la production commerciale. Lors de la conduite de la réaction dans des réacteurs d'usine à grande échelle, la possibilité de pertes des corps réactionnels les plus volatils (polyamine et formaldéhyde) peut être observée, par exemple par vaporisation dans l'espace de tête du réacteur, un entraînement dans les courants de purge lorsque l'eau est chassée du mélange réactionnel, etc., peut habituellement se produire. La compensation de n'importe lesquelles de ces pertes, de telle sorte que le mélange réactionnel liquide contienne les corps réactionnels dans le rapport utilisé conformément à l'invention, est possible et intéressante puisqu'un produit de réaction de Mannich substantiellement pur est obtenu. Puisque le rapport molaire relatif peut être ajusté et que le produit de réaction n'est pas un mélange complexe, mais est plutôt un produit de réaction substantiellement pur lorsque la réaction est conduite avec le rapport molaire de la présente invention, la réaction peut être conduite à grande échelle avec des pertes réduites des corps réactionnels tout en évitant un traitement excessivement coûteux après réaction. En conséquence, la synthèse doit être raisonnablement pratique.

Concentrés d'additifs et compositions de carburants. Les produits de Mannich de l'invention sont de préférence utilisés en association avec un véhicule liquide, un adjuvant d'induction ou un agent fluidisant. Ces véhicules peuvent être de divers types comme, par exemple, des oligomères poly-α-oléfiniques liquides, des hydrocarbures du type polyalkylène liquides (par exemple polypropylène, polybutène, polyisobutène, etc.), des hydrocarbures consistant en polyalcènes hydrotraités liquides (par exemple le polypropène hydrotraité, le polybutène hydrotraité, le polyisobutène hydrotraité, etc.), des huiles minérales, des composés de poly(oxyalkylène) liquides, des alcools ou polyols liquides, des esters liquides et des véhicules ou solvants liquides similaires. On peut utiliser des mélanges de deux ou plus de deux de ces véhicules ou solvants.

Véhicule. Les produis de Mannich de l'invention sont de préférence utilisés en association avec un véhicule liquide, un adjuvant d'induction ou un fluidisant. Ces véhicules peuvent être de divers types comme, par exemple, des oligomères poly-α-oléfiniques liquides, des hydrocarbures du type polyalkylène liquides, des hydrocarbures consistant en polyalcènes hydrotraités liquides, des huiles minérales, des composés de poly(oxyalkylène) liquides, des alcools ou polyols liquides, des esters liquides et des véhicules ou solvants liquides similaires. On peut utiliser des mélanges de deux ou plus de deux de ces véhicules ou solvants.

Des véhicules liquides particuliers pour les détergents de Mannich décrits ici comprennent 1) une huile minérale ou un mélange d'huiles minérales, en particulier celles ayant un indice de viscosité inférieur à environ 120, 2) un oligomère ou mélange d'oligomères poly-α-oléfiniques, en particulier ceux ayant un poids moléculaire moyen d'environ 500 à 1500, 3) des polyéthers, en particulier des composés de poly(oxyalkylène) ayant un poids moléculaire moyen d'environ 500 à environ 1500, 4) un ou plusieurs polyalkylènes liquides ou 5) des mélanges de

n'importe lesquels des ingrédients 1), 2), 3) et/ou 4). Bien que les véhicules ne soient pas limités à ceux-ci, ces véhicules ont des capacités de performances particulièrement avantageuses.

Les véhicules consistant en huiles minérales qui peuvent être utilisés comprennent des huiles paraffiniques, naphténiques et asphaltiques et peuvent être dérivés de divers pétroles bruts et peuvent être traités de n'importe quelle manière convenable. Par exemple, les huiles minérales peuvent être des huiles extraites au solvant ou des huiles hydrotraitées. Des huiles minérales régénérées peuvent être également utilisées. Les huiles hydrotraitées sont préférées. De préférence, l'huile minérale utilisée a une viscosité à 40°C inférieure à 1600 SUS, plus avantageusement d'environ 300 à 1500 SUS à 40°C. Les huiles minérales paraffiniques ont de préférence des viscosités à 40°C d'environ 475 SUS à environ 700 SUS. Pour obtenir les meilleurs résultats, il est hautement souhaitable que l'huile minérale ait un indice de viscosité inférieur à environ 100, plus avantageusement inférieur à environ 70 et de préférence d'environ 30 à environ 60.

Les véhicules poly-α-oléfiniques (PAO) qui peuvent être utilisés comprennent des oligomères poly-α-oléfiniques hydrotraités et non hydrotraités, c'est-à-dire des produits hydrogénés ou non hydrogénés, principalement des dimères, tétramères et pentamères de monomères α-oléfiniques, monomères qui contiennent 6 à 12, généralement 8 à 12 et de préférence environ 10 atomes de carbone. Leur synthèse est indiquée dans Hydrocarbon Processing, février 1982, pages 75 et suivantes, et dans les brevets des E.U.A. N° 3 763 244, 3 780 128, 4 172 855, 4 218 330 et 4 950 822. Le procédé habituel comprend essentiellement l'oligomérisation catalytique d'α-oléfines linéaires à chaîne courte (obtenue convenablement par traitement catalytique de l'éthylène). Les poly-α-oléfines utilisées comme véhicules ont habituellement une viscosité (mesurée à 100°C) dans la plage de 2 à 10 centistokes

(cSt). De préférence, la poly-α-oléfine a une viscosité d'au moins 8 cSt, et de préférence d'environ 10 cSt à 100°C. Des poly-α-oléfines (PAO) particulièrement avantageuses comprennent un polybutène ayant un poids moléculaire moyen d'environ 500 à environ 1500 et, plus particulièrement, un polyisobutène et/ou un polyisobutène hydrotraité ayant un poids moléculaire moyen d'environ 500 à environ 1500.

Des polyéthers qui peuvent être utilisés comme véhicule sont des composés de poly(oxyalkylène) ayant un poids moléculaire moyen d'environ 500 à environ 1500, et peuvent comprendre particulièrement des composés de poly-(oxyalkylène) qui sont des composés solubles dans les carburants, qui peuvent être représentés par la formule suivante :

$R_1-(R_2-O)_n-R_3$

dans laquelle R_1 représente habituellement un atome d'hydrogène, un groupe alkoxy, cycloalkoxy, amino, hydrocarbyle (par exemple alkyle, cycloalkyle, aryle, alkylaryle, aralkyle, etc.), hydrocarbyle à substituant amino ou hydrocarbyle à substituant hydroxy, R_2 représente un groupe alkylène ayant 2 à 10 atomes de carbone, de préférence 2 à 4 atomes de carbone, R_3 représente habituellement un atome d'hydrogène, un groupe alkoxy, cycloalkoxy, hydroxy, amino, hydrocarbyle (par exemple alkyle, cycloalkyle, aryle, alkylaryle, aralkyle, etc.), hydrocarbyle à substituant amino ou hydrocarbyle à substituant hydroxy, et n représente un nombre entier de 1 à 500 et de préférence de 3 à 120, représentant le nombre (habituellement un nombre moyen) de groupes alkylèneoxy répétés. Dans les composés ayant des groupes $-R_2-O-$ multiples, R_2 peut représenter un groupe alkylène identique ou différent et, lorsqu'il est différent, ces groupes R_2 peuvent être disposés de manière aléatoire ou en blocs. Les composés de polyoxyalkylène préférés sont des monools constitués de motifs répétés formés en faisant réagir un

alcool avec un ou plusieurs oxydes d'alkylène, de préférence un oxyde d'alkylène.

Le poids moléculaire moyen des composés de poly(oxyalkylène) utilisés comme fluides servant de véhicule est avantageusement d'environ 500 à environ 3000, plus avantageusement d'environ 750 à environ à 2500 et de préférence de plus d'environ 1000 à environ 2000.

Un sous-groupe utile de composés poly(oxyalkylène) est constitué des poly(oxyalkylène)-monools à terminaison hydrocarbyle tels que ceux mentionnés dans le passage allant de la colonne 6 ligne 20 à la colonne 7 ligne 14 du brevet des E.U.A. N° 4 877 416 et dans les références citées dans ce passage, ledit passage et lesdites références étant cités ici dans leur intégralité à titre de référence.

Un sous-groupe apprécié de composés de poly-(oxyalkylène) est constitué d'un alkylpoly(oxyalkylène)-monool ou d'un mélange d'alkylpoly(oxyalkylène)monools qui, à l'état non dilué, est un liquide soluble dans l'essence, ayant une viscosité d'au moins environ 70 centistokes (cSt) à 40°C et d'au moins environ 13 cSt à 100°C. Parmi des composés, des monools formés par proproxylation d'un alcanol ou d'un mélange d'alcanols ayant au moins environ 8 atomes de carbone, et plus avantageusement environ 10 à environ 18 atomes de carbone, sont particulièrement appréciés.

Les véhicules consistant en composés de poly-(oxyalkylène) utilisés dans la mise en pratique de l'invention ont de préférence des viscosités à l'état non dilué d'au moins environ 60 cSt à 40°C (plus avantageusement d'au moins environ 70 cSt à 40°C) et d'au moins environ 11 cSt à 100°C (plus avantageusement d'au moins environ 13 cSt à 100°C). En outre, les composés de poly(oxyalkylène) utilisés dans la mise en pratique de l'invention ont de préférence des viscosités à l'état non dilué non supérieures à environ 400 cSt à 40°C et non supérieures à environ 50 cSt à 100°C. Plus avantageusement, leur viscosité ne dépasse pas environ 300 cSt à 40°C et ne

dépasse pas environ 40 cSt à 100°C. Les composés de poly-(oxyalkylène) les plus appréciés ont des viscosités non supérieures à environ 200 cSt à 40°C et non supérieures à environ 30 cSt à 100°C.

Les composés de poly(oxyalkylène) préférés sont des poly(oxyalkylène)glycols et leurs dérivés consistant en monoéthers qui satisfont les impératifs de viscosité et qui sont constitués de motifs répétés formés en faisant réagir un alcool ou polyalcool avec un oxyde d'alkylène, tel que l'oxyde de propylène et/ou l'oxyde de butylène, avec ou sans utiliser de l'oxyde d'éthylène, et notamment des produits dans lesquels une proportion d'au moins 80 % en moles des groupes oxyalkylène dans la molécule est dérivée de l'oxyde de 1,2-propylène. Les détails concernant la préparation de ces composés de poly(oxyalkylène) sont mentionnés, par exemple, dans l'ouvrage de Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3^{e} édition, volume 18, pages 633-645 (Copyright 1982 de John Wiley & Sons) et dans les références citées ici, les références précédentes, à l'exception de l'encyclopédie de Kirk-Othmer, et les références qui y sont citées est incorporé ici in toto à titre de référence. Les brevets des E.U.A. N° 2 425 755, 2 425 845, 2 448 664 et 2 457 139 décrivent également de tels modes opératoires et sont également cités ici comme s'ils y étaient indiqués en totalité.

Un sous-groupe particulièrement apprécié de composés de poly(oxyalkylène) est constitué d'un alkylpoly-(oxyalkylène)monools ou d'un mélange d'alkylpoly-(oxyalkylène)monool qui, à l'état non dilué, est un liquide soluble dans l'essence, ayant une viscosité d'au moins environ 70 centistokes (cSt) à 40°C et d'au moins environ 13 cSt à 100°C. Habituellement, les viscosités maximales à ces températures sont non supérieures à environ 400 cSt à 40°C et non supérieures à environ 50 cSt à 100°C. Plus avantageusement, leurs viscosités ne dépassent pas environ 300 cSt à 40°C et ne dépassent pas environ 40 cSt à 100°C.

Les composés de poly(oxyalkylène) les plus appréciés ont des viscosités non supérieures à environ 200 cSt à 40°C et non supérieures à environ 30 cSt à 100°C. Parmi ces composés, des monools formés par propoxylation d'un alcanol ou d'un mélange d'alcanols ayant au moins environ 8 atomes de carbone, et plus avantageusement environ 10 à environ 18 atomes de carbone, sont particulièrement appréciés.

Les composés de poly(oxyalkylène) utilisés conformément à l'invention contiennent un nombre suffisant de motifs oxyalkylène ramifiés (par exemple de motifs méthyldiméthylèneoxy et/ou de motifs éthyldiméthylèneoxy) pour rendre le composé de poly(oxyalkylène) soluble dans l'essence.

Un autre groupe de fluides servant de véhicule comprend les polyalkylènes liquides tels que des polypropènes, des polybutènes, des polyisobutènes, des polyamylènes, des copolymères de propène et de butène, des copolymères de butène et d'isobutène, des copolymères de propène et d'isobutène et des copolymères de propène, de butène et d'isobutène ou leurs mélanges. D'autres polyalkylènes utiles comprennent un polypropène hydrotraité, un polybutène hydrotraité, un polyisobutène hydrotraité, etc. Les fluides préférés servant de véhicule, composés de polyalkylène comprennent des polybutènes ayant une distribution des poids moléculaires inférieure à 1,4, comme décrit dans le brevet des E.U.A. N° 6 048 373. L'utilisation de substances de ce type général conjointement avec d'autres fluides servant de véhicules est décrite, par exemple, dans les brevets des E.U.A. N° 5 089 028 et 5 114 435, dont les descriptions sont cités ici à titre de référence.

Dans certains cas, le détergent/dispersant consistant en une base de Mannich peut être synthétisé dans le fluide servant de véhicule. Dans d'autres cas, le détergent/dispersant préformé est mélangé à une quantité convenable du fluide servant de véhicule. Si on le souhaite, le détergent/dispersant peut être formé dans un fluide convenable servant de solvant ou de véhicule et peut être ensuite mélangé à

une quantité supplémentaire de ce même fluide servant de véhicule ou d'un fluide différent servant de véhicule.

La proportion du véhicule liquide utilisée par rapport à la base de Mannich dans les formulations d'additifs préférées et les compositions de carburants préférées de l'invention est telle que la composition de carburant, lors de sa consommation par un moteur, a pour résultat une propreté améliorée des soupapes d'admission, par comparaison avec la propreté des soupapes d'admission du même moteur fonctionnant avec la même composition, excepté le fait qu'elle est dépourvue du véhicule liquide. Ainsi, en général, le rapport pondéral du fluide servant de véhicule au détergent/dispersant consistant en une base Mannich sur la base des ingrédients actifs, c'est-à-dire en excluant l'eau ou les solvants, s'il en existe de quelconques, utilisés dans la production de la base de Mannich pendant ou après sa formation mais avant l'addition de fluide servant de véhicule, est habituellement d'environ 0,3:1 à environ 2,0:1 et de préférence d'environ 0,5:1 à environ 1,5:1.

Habituellement, les concentrés d'additifs de l'invention comprennent environ 12 à environ 69 % en poids et de préférence environ 22 à environ 50 % en poids du détergent/dispersant consistant en une base de Mannich, sur la base des ingrédients actifs. Les concentrés d'additifs peuvent contenir un fluide servant de véhicule, dont la quantité est déterminée par le rapport désiré du véhicule au détergent/dispersant consistant en une base de Mannich.

Lors de la formulation des compositions de carburants de l'invention, le produit de Mannich et le fluide servant de véhicule (avec ou sans d'autres additifs) sont utilisés en des quantités suffisantes pour réduire ou inhiber la formation de dépôts dans un moteur à combustion interne. Ainsi, les carburants contiennent de petites quantités du détergent/dispersant consistant en une base de Mannich et du fluide liquide servant de véhicule en les proportions précitées qui limitent ou réduisent la formation de dépôts

dans les moteurs, notamment de dépôts dans le système d'admission, et plus spécialement de dépôts sur la soupape d'admission dans des moteurs à combustion interne à allumage par étincelle. De manière générale, les carburants de l'invention contiennent, sur la base des ingrédients actifs, comme défini ci-dessus, une quantité du détergent/dispersant consistant en une base de Mannich d'environ 0,01425 à environ 0,855 kg/m^3 (poids en kilogrammes d'additif par mètre volume en mètre cube de carburant), et de préférence d'environ 0,0285 à environ 0,57 kg/m^3). Dans les compositions de carburants préférées dans lesquelles un fluide liquide servant de véhicule est utilisé, la quantité totale de fluide servant de véhicule est de préférence présente en une quantité d'environ 0,3 à environ 2,0 parties en poids par partie en poids du détergent/dispersant de Mannich (sur la base des ingrédients actifs) ; plus avantageusement, le fluide servant de véhicule est présent en une quantité d'environ 0,4 à 1,0 partie en poids pour une partie en poids de détergent/dispersant de Mannich.

Autres additifs. D'autres additifs facultatifs, tels que un ou plusieurs antioxydants, agents désémulsionnants, additifs antirouille ou inhibiteurs de corrosion, désactivateurs de métaux, modificateurs de combustion, cosolvants alcooliques, agents améliorant l'indice d'octane, réducteurs de polluants, modificateurs de frottement, additifs d'onctuosité, additifs détergents/dispersants auxiliaires, biocides, additifs antistatiques, agents réduisant le frottement, agents antivoile, additifs antidétonants, agents antigivre, additifs anti-retrait des sièges de soupapes, agents améliorant la combustion, marqueurs, colorants et additifs multifonctionnels (par exemple méthylcyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle et/ou d'autres composés de cyclopentadiényl-manganèse-tricarbonyle) peuvent également être incorporés aux carburants et concentrés d'additifs de l'invention. Quels que soient les constituants choisis pour l'utilisation dans

les compositions de l'invention, chaque constituant doit être présent en une quantité au moins suffisante pour qu'il exerce son ou ses rôles envisagés dans la composition de carburant finie.

Dans une forme de réalisation préférée, les concentrés d'additifs contiennent en outre au moins un solvant hydrocarboné inerte ayant un point d'ébullition inférieur à environ 200°C.

Carburants de base. Les carburants de base utilisés dans la formulation des carburants de l'invention consistent en tous les carburants de base pouvant être utilisés convenablement dans le fonctionnement de moteurs à combustion interne à allumage par étincelle, tels que des essences sans plomb pour moteurs et pour l'aviation, et les essences appelées essences reformulées qui contiennent habituellement à la fois des hydrocarbures dans la plage d'ébullition de l'essence et des constituants de mélange oxygénés solubles dans les carburants, tels que des alcools, des éthers et d'autres composés organiques oxygénés convenables. Les agents de mélange préférés comprennent des alcanols solubles dans les carburants, tels que le méthanol, l'éthanol et leurs homologues supérieurs, et des éthers solubles dans les carburants, tels que l'éther méthylique de tertiobutyle, l'éther éthylique de tertiobutyle, l'éther méthylique de tertioamyle et des composés analogues, et des mélanges de ces substances. Les composés oxygénés, lorsqu'ils sont utilisés, sont présents habituellement dans le carburant de base en une quantité inférieure à environ 25 % en volume et de préférence en une quantité qui fournit une teneur en oxygène dans le carburant total dans l'intervalle d'environ 0,5 à environ 5 pourcents en volume. Cependant, dans la pratique de l'invention, des écarts de ces intervalles de proportions sont possibles chaque fois qu'il est considéré que cela est nécessaire, approprié ou souhaitable.

Les additifs utilisés dans la formulation des carburants de l'invention peuvent être mélangés au carburant de base, individuellement ou en diverses sous-combinaisons. Cependant, il est préférable de mélanger tous les constituants conjointement en utilisant un concentré d'additifs de l'invention car cela permet de tirer parti de la compatibilité mutuelle offerte par l'association d'ingrédients lorsqu'elle est sous forme d'un concentré d'additifs. En outre, l'utilisation des concentrés réduit le temps de mélange et diminue la possibilité d'erreurs de mélange.

Limitation de la formation de dépôts dans les moteurs à combustion interne. Les additifs pour carburants de la présente invention sont utiles pour limiter (c'est-à-dire prévenir/supprimer) les dépôts dans les moteurs à combustion interne à allumage par étincelle et à compression (par exemple Diesel). Le terme "limitation" désigne de manière générale la formation d'une moindre quantité de dépôts, mais on notera en outre que les additifs pour carburants de l'invention peuvent prévenir et supprimer les dépôts. Bien que les recherches dans ce domaine tendaient à se focaliser principalement sur les problèmes de dépôts sur les soupapes d'admission, également dans une certaine mesure les dépôts dans la chambre de combustion interne, les additifs pour carburants de la présente invention se sont révélés plus polyvalents. Non seulement ils peuvent être utilisés pour prévenir/éliminer les dépôts sur les soupapes d'admission mais, en outre, on a découvert qu'ils étaient efficaces pour limiter les dépôts dans les régions du moteur appelées région "plus froides", telles que l'injecteur de carburant par la lumière d'admission en particulier. Une autre application consiste à empêcher l'obturation des injecteurs directs d'essence.

Les dépôts qui se forment sur les soupapes et les orifices d'admission peuvent réduire la puissance du moteur

car ils peuvent restreindre l'écoulement d'air et modifier les motifs d'écoulement d'air à l'intérieur du cylindre. La souplesse lors du démarrage à froid et de la montée en température peut également être détériorée et les émissions de polluants peuvent augmenter. D'autres problèmes de dépôts sur les soupapes, au niveau des soupapes d'admission, comprennent le collage et le grillage des soupapes. Les additifs pour carburants de la présente invention sont efficaces pour limiter ces types de dépôts.

Les chambres de combustion représentent une autre région du moteur posant un problème de formation de dépôts. Les dépôts dans la chambre de combustion peuvent augmenter l'exigence d'indice d'octane (ONR), car ils tendent à augmenter les températures de combustion et le taux de compression. Si le ONR du moteur augmente trop fortement par formation de dépôts dans la chambre de combustion, l'essence recommandée AKI ne peut empêcher le cliquetis ou une perte de puissance qui peut accompagner la suppression du cliquetis dans les véhicules équipés d'un capteur de cliquetis. L'interférence des dépôts dans la chambre de combustion (CCDI) et l'écaillage des dépôts dans la chambre de combustion (CCDF) représentent des problèmes supplémentaires de dépôts dans les moteurs qui peuvent apparaître dans certains moteurs. La CCDI peut se manifester d'elle-même par des détonations du moteur à froid, résultant d'un contact physique entre les dépôts dans le moteur sur la tête de piston et la tête de cylindre dans certaines configurations de moteurs. La CCDF se produit lorsque les dépôts dans la chambre de combustion s'écaillent et viennent se loger entre la face de soupape et le siège de soupape, provoquant de faibles pressions de compression en raison d'une mauvaise étanchéité des soupapes. Les additifs pour carburants de la présente invention sont également efficaces pour lutter contre ces types de dépôts.

Les injecteurs de carburant et les carburateurs sont également des régions à problèmes, au niveau desquelles une formation de dépôts peut se produire. Les dépôts dans les petits passages de carburant des injecteurs de carburant, tels que des dépôts au niveau des aiguilles d'injecteurs, peuvent réduire l'écoulement du carburant et modifier le motif d'atomisation, ce qui peut avoir un effet néfaste sur la puissance, l'économie de carburant et la souplesse. Les dépôts peuvent poser des problèmes similaires pour les moteurs à carburateurs car les carburateurs utilisent également de petits canaux et orifices pour le dosage du carburant. Les additifs pour carburants de la présente invention sont également efficaces pour limiter contre ces types de dépôts

Comme indiqué, les additifs pour carburants de la présente invention sont également efficaces pour limiter les dépôts dans les zones plus froides des moteurs. Par exemple, les dépôts dans les injecteurs de carburant par la lumière d'admission (PFI) représentent une autre zone du moteur où les dépôts peuvent avoir un effet néfaste sur les performances des moteurs. Des dépôts PFI peuvent se former, par exemple au cours de la période de refroidissement après avoir coupé le moteur. Le résidu d'essence restant dans l'extrémité de l'injecteur est exposé à une température élevée plus longtemps que l'essence s'écoulant à travers l'injecteur dans les conditions normales, ce qui peut conduire à une dégradation de l'essence qui déclenche la formation de dépôts. Ces dépôts peuvent limiter l'écoulement de carburant et provoquer une rupture du motif d'atomisation en obstruant partiellement ou en bouchant les trous de dosage de l'embout de l'injecteur d'essence. Les additifs pour carburants de la présente invention sont efficaces pour empêcher la formation de dépôts ou pour former une quantité fortement réduite de dépôts, et dans certains cas, peuvent réduire la quantité de dépôts, à titre d'exemples. En conséquence, les additifs pour

carburants de la présente invention sont efficaces pour limiter ces types de dépôts qui peuvent, par ailleurs, apparaître dans des régions plus froides du moteur.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer plus en détail, et non à limiter, des formes de réalisation conformes à l'invention. Tous les pourcentages, rapports, parties et quantités utilisés et décrits ici sont exprimés en poids, sauf indication contraire.

Exemples

Les exemples suivants sont présentés à des fins d'illustration et non à titre limitatif.

Des réactions servant de modèle sont conduites pour faciliter une analyse des produits de réaction pouvant être obtenus conformément à la présente invention. Le 2,4-diméthylphénol (2,4-DMPh) est utile comme composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle puisque l'analyse du produit de réaction est plus aisée, et des techniques analytiques, comme la RMN et la spectrométrie de masse, à titre d'exemples, sont plus aisément effectuées de manière à confirmer la présence d'impuretés qui peuvent être obtenues conformément à la présente invention. Les réactions servant de modèle sont décrites dans les exemples 1, 2 et 3.

Exemple 1 :

Un produit de réaction de Mannich servant de modèle est préparé en faisant réagir de l'éthylènediamine ("EDA"), un 2,4-diméthylphénol (2,4-DMPh) et du formaldéhyde ("FA"). Le rapport molaire EDA:2,4-dmph:FA utilisé dans la réaction de Mannich est d'approximativement 1,0:2,0:3,0. La EDA, le 2,4-DMPh et la FA sont amenés à réagir de la manière suivante dans un ballon à fond rond (BFR) équipé d'un moyen d'agitation mécanique, d'un système d'admission d'azote, d'un piège de Dean-Stark et d'une enveloppe chauffante. Un solvant (comme le toluène) et le 2,4-DMPh sont introduits dans le BFR et le mélange est agité tout en étant placé sous atmosphère inerte (atmosphère d'azote protectrice,

environ 0,0028 m^3/h en conditions standard) en chauffant doucement. Les matières mélangées sont agitées pour mélanger les constituants tout en étant chauffées à environ 80°C, sous atmosphère d'azote gazeux (N_2) protectrice. L'EDA est introduite dans le BFR. Une réaction faiblement isothermique se produit avec élévation de la température à environ 55°C, le FA est ensuite ajouté lentement et le BFR et son contenu sont chauffés jusqu'à ce qu'une température d'environ 80°C soit atteinte. Cette température est maintenue pendant environ une heure. La température est portée à 145°C pour la distillation en utilisant un piège de Dean-Stark. La distillation commence en un temps d'environ 30 minutes, à une température d'approximativement 95 à 105°C. Une fois que la distillation a commencé, l'écoulement d'azote gazeux est ajusté à 0,014 m^3/h en conditions standard. La température est maintenue à 145°C pendant environ 2 à 2,5 heures supplémentaires. Un entraînement sous vide peut être effectué.

Une analyse instrumentale (comme la RMN et la spectrométrie de masse) montre que le produit est pur à plus de 80 % et qu'une pureté d'au moins environ 85 % peut être obtenue.

D'après le poids total qui reste dans le ballon réactionnel après distillation (et entraînement sous vide, s'il a lieu), une quantité de solvant supplémentaire qui est requise pour porter la composition de la formulation finale à une teneur en solvant de 25 % est calculée et ajoutée.

Exemple 2

Un produit de réaction de Mannich servant de modèle est obtenu d'une manière similaire à celle de l'exemple 1, sauf que du 1,3-diaminopropane est utilisé comme polyamine. Une analyse instrumentale (comme la RMN et la spectrométrie de masse) montre que le produit de réaction est pur à environ 95 %.

Exemple 3

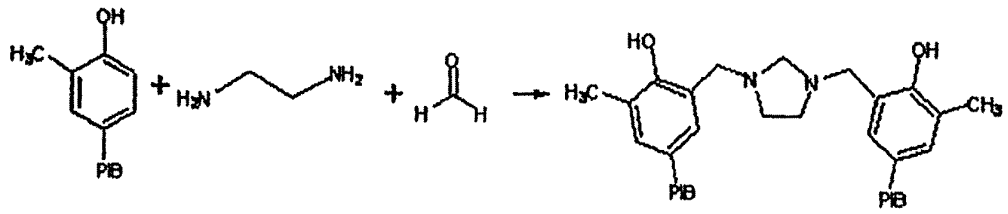
Un produit de réaction de Mannich servant de modèle est obtenu d'une manière similaire à celle de l'exemple 1, sauf que du 1,2-diaminocyclohexane est utilisé comme polyamine.

Les produits de réaction de Mannich servant de modèle des exemples 1 à 3 sont substantiellement plus purs que les produits qui sont obtenus avec des rapports molaires polyamine:2,4DMPh:FA de 1:1:1 ou de 1:1:2, par exemple.

D'après les résultats obtenus avec le modèle, les produits de réaction de Mannich de la présente invention peuvent être purs au moins à environ 80 %, généralement purs à plus d'au moins environ 85 %, à titre d'exemples, bien que, en principe, un produit de réaction de Mannich de la présente invention qui a une pureté d'au moins environ 90 à au moins environ 95 % puisse être obtenu.

Exemple 4

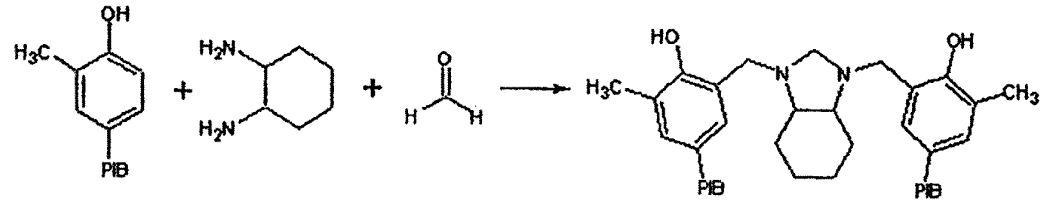
Un produit de réaction de Mannich est obtenu comme représenté par le schéma réactionnel suivant :



d'une manière similaire à celle de l'exemple 1 et suivant la synthèse générale décrite supra où le rapport molaire de l'éthylènediamine au PIB-crésol et au formaldéhyde lors de la conduite de la réaction, est approximativement de 1:2:3. Le PIB-crésol est formé en alkylant de l'orthocrésol avec un polyisobutylène ayant une moyenne en nombre du poids moléculaire d'approximativement 900. Un produit de réaction de Mannich ayant une pureté supérieure à 80 % peut être obtenu.

Exemple 5

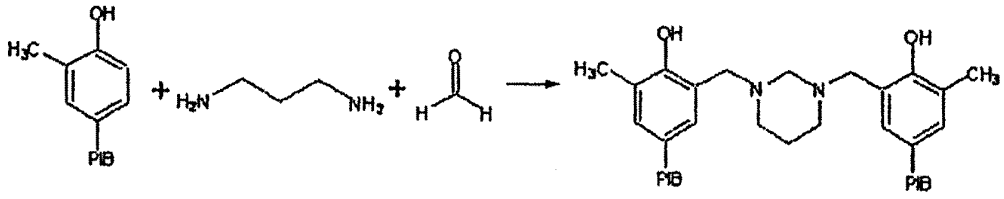
Un produit de réaction de Mannich est obtenu comme représenté par le schéma réactionnel suivant :



d'une manière similaire à celle de l'exemple 1 et suivant la synthèse générale décrite supra où le rapport molaire du 1,2-diaminocyclohexane au PIB-crésol et au formaldéhyde lors de la conduite de la réaction, est approximativement de 1:2:3. Le PIB-crésol est formé en alkylant de l'orthocrésol avec un polyisobutylène ayant une moyenne en nombre du poids moléculaire d'approximativement 900. Un produit de réaction de Mannich ayant une pureté supérieure à 80 % peut être obtenu.

Exemple 6

Un produit de réaction de Mannich est obtenu comme représenté par le schéma réactionnel suivant :



d'une manière similaire à celle de l'exemple 1 et suivant la synthèse générale décrite supra où le rapport molaire du 1,3-diaminopropane au PIB-crésol et au formaldéhyde lors de la conduite de la réaction, est approximativement de 1:2:3. Le PIB-crésol est formé en alkylant de l'orthocrésol avec un polyisobutylène ayant une moyenne en nombre du poids moléculaire d'approximativement 900. Un produit de réaction de Mannich ayant une pureté supérieure à 80 % peut être obtenu.

Exemple 7

Un produit de réaction de Mannich est obtenu d'une manière similaire à celle de l'exemple 4, sauf que le composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle est un

PIB-phénol. Le PIB-phénol est essentiellement substitué en position para, ce qui signifie qu'un phénol est substitué avec un groupement PIB réactif en position para. Le produit de réaction de Mannich peut être obtenu en une pureté d'au moins environ 80 %.

Exemple 8

Un produit de réaction de Mannich est préparé d'une manière similaire à celle de l'exemple 5, sauf que le composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle est un PIB-phénol (même PIB-phénol que dans l'exemple 7). Le produit de réaction de Mannich peut être obtenu en une pureté d'au moins environ 80 %.

Exemple 9

Un produit de réaction de Mannich est préparé d'une manière similaire à celle de l'exemple 6, sauf que le composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle est un PIB-phénol dans lequel le groupement PIB en position para est un groupement moins réactif que le groupement PIB dans le PIB-phénol de l'exemple 7. Le produit de réaction de Mannich peut être obtenu en une pureté d'au moins environ 80 %.

Exemple 10

Un produit de réaction distillé de chacun des exemples 4, 5, 6, 7, 8 et 9 est utilisé pour préparer des exemples de concentrés d'additifs. Après distillation, on ajoute au poids total de produit qui reste dans le récipient de réaction une quantité de solvant supplémentaire requise pour porter la composition de la formulation finale à une teneur en solvant en 25 % et un ajustement est effectué en conséquence pour chacun des produits de réaction des exemples 4 à 9. Des ingrédients supplémentaires convenables peuvent être incorporés au concentré d'additifs, si cela est désiré.

Exemple 11

Produits de réaction de Mannich comparatifs. D'une manière similaire à celle de l'exemple 1, des produits comparatifs sont préparés en utilisant un rapport molaire

polyamine:composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle:aldéhyde de 1:1:1, 1:1:2, 1,17:1:1,29 et 10:1:1,2, EDA étant la polyamine. De même que dans l'exemple 1, les produits comparatifs sont préparés en utilisant des rapports molaires d'environ 1:1:1 et d'environ 1:1:2 de polyamine:composé hydroxaromatique à substituant hydrocarbyle:aldéhyde, la polyamine consistant en 1,3-diaminopropane. De même que dans l'exemple 1, une comparaison est effectuée avec le rapport molaire polyamine:composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle:aldéhyde d'environ 1:1:1 d'une manière similaire à celle de l'exemple 1, la polyamine consistant en 1,2-diaminocyclohexane. Qu'un solvant différent puisse ou non être utilisé, il n'est pas prévu qu'un solvant différent affecte le mélange complexe résultant (produit de réaction), ce qui, avec une comparaison avec un produit de réaction de Mannich conforme à la présente invention, est approprié.

Les produits comparatifs sont des mélanges complexes qui contiennent le produit de réaction de Mannich dans le mélange. Le mélange complexe n'est pas aisément purifié pour obtenir un produit de réaction de Mannich substantiellement pur. Le produit de réaction de Mannich (composé) est donc un constituant présent dans un mélange complexe. Le produit de réaction de Mannich (composé dans un mélange) est donc très impur et sa pureté est en principe très faible, et une pureté (mélange, produit de réaction) inférieure à environ 50 % est une prévision raisonnable, par exemple.

A l'opposé, un produit de réaction de Mannich de la présente invention est pratiquement dépourvu de sous-produits et matières de départ n'ayant pas réagi et peut être caractérisé comme produit substantiellement pur, qui permet une formulation plus fiable et constante d'une formulation d'additifs (concentré d'additifs) en présentant une concentration plus prévisible en le produit de réaction de Mannich (composé) réel. Cela signifie également qu'il

est possible de formuler de manière plus fiable un carburant contenant une quantité désirée du produit de réaction de Mannich (composé) de la présente invention. Il faut également noter que les produits de réaction de Mannich de la présente invention sont aisément préparés à grande échelle dans une réaction "directe" avec une moindre perte potentielle de substance et avec un moindre potentiel de variation (fluctuation) de la concentration des corps réactionnels au cours de la synthèse, par comparaison avec les approches classiques pour la préparation de produits de réaction de condensation de Mannich.

Tests de performance. Les produits de réaction de Mannich de la présente invention et des produits de réaction de Mannich comparatifs peuvent être soumis à divers tests de performances, tel que :

I : Essai de IVD sur véhicule Intrepid : dépôt sur les soupapes d'admission (IVD). Cet essai IVD pour l'évaluation de la propreté des moteurs est similaire à l'essai IVD classique de BMW (ASTM 5500), des différences consistant en l'utilisation d'un moteur Dodge Intrepid au lieu d'un moteur BMW, et l'utilisation d'un châssis dyno au lieu d'un itinéraire routier pour le parcours kilométrique.

II : ASTM D-6421, essai sur bâti PFI : essai sur banc de passage à carburant par la lumière d'admission, le taux de "réussite" correspondant à un taux de colmatage inférieur à 10 %.

III : ASTM D-5598, essai PFI sur Chrysler Turbocharger : essai sur moteur à injecteur de carburant par la lumière d'admission (PFI).

IV : essai IVD sur CRC Ford de 2,3 l.

V : essai IVD sur Mercedes M102E de 2,3 l pour représenter les modes opératoires d'essai IVD européens.

Les essais utilisant un injecteur de carburant par la lumière d'admission (PFI) peuvent être modifiés de sorte que les résultats soient reproductibles.

Ces essais fournissent une mesure directe du degré de formation de dépôts observée en présence d'un détergent de Mannich particulier.

Les taux de traitement et les résultats pour un essai IVD représentatif (essai sur moteur Ford de 2,3 l) pour deux produits de réaction de Mannich représentatifs de la présente invention sont présentés sur le tableau 1 ci-dessous. L'essai 3 correspond au carburant de base (carburant Citgo RUL) sans produit de réaction de Mannich de la présente invention. Un essai a été effectué pendant 100 heures.

Tableau 1

IVD SUR MOTEUR FORD 2,3 A RICHMOND

100 HEURES. RESULTATS

MODES OPERATOIRES D'ESSAI CRC

ESSAI			DEPOTS, mg	
N°	Additif	PTB	IVD	CCD
1	Aucun		537,9	1487,7
2	Exemple 5	60,0	34,3	1543,8
3	Exemple 6	56,4	39,2	1356,4

Le produit de l'exemple 5 de l'essai N° 2 est un additif (teneur en matières solides 30,4 %). L'association d'additifs utilisés comprend généralement 1 partie de détergent (Mannich) et 0,8 partie d'un véhicule (dans ce cas d'un polymère de poly(oxyde de propylène) préparé en ajoutant de l'oxyde de propylène à un alkylphénol).

Le produit de l'exemple 6 dans l'essai N° 3 est un concentré d'additifs (teneur en matières solides 30,4 %). Il est formulé de la même manière que l'additif dans l'essai N° 2.

Des injecteurs neufs de carburant sont utilisés au début de l'essai.

La consommation d'huile peut être contrôlée pour s'assurer que le moteur fonctionne correctement mais, par ailleurs, cela ne représente pas un impératif de ce mode opératoire d'essai.

CCD (mg) désigne les dépôts dans la chambre de combustion et correspond au total de CHD (dépôts sur la tête de cylindre) et de PTD (dépôts sur la tête de piston).

Les taux de traitement et les résultats pour un essai sur bâti PFI modifié pour les deux produits représentatifs de réaction de Mannich par rapport à un carburant (elle s'effectue deux fois, essais 5 et 7) sont indiqués sur le tableau 2 ci-dessous. (L'essai PFI ASTM D-6421 est modifié par remplacement par un injecteur différent).

Tableau 2

Essai sur bâti PFI (modifié)

Essai N°	Additif	Taux de traitement (kg/m^3)	% de perte d'écoulement à 44 cycles (moyenne)
4	Exemple 5	0,228	7,7
5	Aucun	Aucun	19,7
6	Exemple 6	0,228	8,1
7	Aucun	Aucun	12,8

Le même carburant est utilisé dans les essais 4 à 7.

Une plus faible perte d'écoulement correspond à de meilleures performances et, ainsi, à une moindre formation de dépôts. Les additifs dans les essais N° 4 et 6 sont présents à la même concentration et dans le même véhicule. L'additif de l'exemple 5 est formulé en utilisant un fluide servant de véhicule identique à celui de l'essai 2. Les additifs sont formulés en un rapport du produit de réaction de Mannich au véhicule de 1 à 0,8. L'additif de l'exemple 6 est formulé en utilisant un fluide servant de véhicule identique à celui de l'essai 3.

Un produit de réaction de Mannich représentatif de la présente invention possède un pouvoir détergent supérieur et plus efficace dans l'essai IVD et l'essai sur bâti PFI, par comparaison avec le carburant de base ainsi qu'avec un produit de Mannich du commerce. Cela peut être démontré par la quantité relativement plus réduite de dépôt formée observée lors de l'utilisation d'un produit de Mannich pouvant être obtenu conformément à la présente invention.

L'efficacité d'un produit de réaction de Mannich illustrant la présente invention peut également être déterminée dans l'essai "Mercedes", M102E (CEC-05-A-93) qui est un essai d'évaluation de propreté des moteurs. Le carburant de base non traité est également testé séparément en utilisant le même essai sur moteur classique (essai 10). Les taux de traitement pour les additifs contenant un produit de réaction de Mannich représentatif de la présente invention et les résultats pour les essais M102E (CEC-05-A-93) sont indiqués sur le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Essai IVD avec un moteur M102E de 2,3 l

Résultats à 60 heures

Mode opératoire d'essai IVD européen

		DEPOTS, mg.	
ESSAI N°	ADDITIF	IVD	CCD
8	Exemple 5	20,6	864,9
9	Exemple 6	27,1	662,4
10	Aucun	160,6	315,8

Les additifs dans les essais N° 8 et 9 sont présents à la même concentration. L'additif de l'essai N° 8 a une teneur en matières solides de 76,9 et est formulé en utilisant le fluide servant de véhicule comme dans l'essai 2. L'additif de l'exemple 6 a une teneur en matières solides de 76,9 et est formulé en utilisant le fluide servant de véhicule comme dans l'essai 3. La teneur en matières solides représente le mélange de détergent (produit de réaction de Mannich) et de véhicule.

Les résultats de IVD pour l'essai N° 10 montrent que le IVD est notablement plus néfaste lorsque le carburant est dépourvu d'additifs contenant un exemple de quantité efficace d'un produit de réaction de Mannich de la présente invention.

Le même carburant hydrocarboné est utilisé dans les essais 8 à 10.

La consommation de carburant est mesurée et est d'environ 229 litres dans les essais 8 et 9.

L'essai peut utiliser de l'huile lubrifiante Motorcraft® (15W-40).

La consommation d'huile peut être mesurée pour s'assurer que le moteur fonctionne correctement mais, par ailleurs, cela ne représente pas un impératif de ce mode opératoire d'essai.

Une valeur numérique d'évaluation d'orifice de tête inférieure à 10 est désirée. En général, conjointement avec les essais décrits ici, une valeur numérique moyenne d'évaluation des orifices d'admission peut être établie. On peut considérer qu'une valeur numérique d'évaluation d'orifice de tête égale ou inférieure à 10 correspond à une pièce propre et peut être obtenue lorsqu'une quantité efficace d'un produit de réaction de la présente invention est ajoutée à un carburant. Le produit de réaction est habituellement présent dans un fluide servant de véhicule, c'est-à-dire sous forme d'un additif. En principe, une valeur numérique d'évaluation approximativement égale ou inférieure à 5 peut être obtenue en utilisant un additif contenant une quantité efficace de détergent d'un produit de réaction de Mannich de la présente invention.

Un produit de réaction de Mannich représentant la présente invention peut présenter des performances supérieures et améliorées dans un essai sur moteur, ce qui est mis en évidence par les quantités réduites de dépôts PFI obtenus en utilisant ce produit. Les résultats sont notablement améliorés par comparaison avec un produit de Mannich du commerce ou avec un carburant de base non traité.

Un carburant auquel une quantité efficace de détergent d'un produit de réaction de Mannich de la présente invention est ajoutée, peut présenter des performances IVD améliorées.

Des produits de réaction de Mannich représentant la présente invention peuvent fournir un meilleur taux d'évaluation de formation de taches, par comparaison avec un produit consistant en un additif de Mannich classique du commerce.

Il doit être entendu que les corps réactionnels et constituants mentionnés ici par leur dénomination chimique n'importe où dans le présent mémoire, qu'ils soient mentionnés au singulier ou au pluriel, sont identifiés tels qu'ils existent avant de venir en contact avec une autre substance mentionnée par son nom chimique ou son type chimique (par exemple le carburant de base, le solvant, etc.). Il est sans importance que des modifications, transformations et/ou réactions chimiques, s'il en existe de quelconques, s'effectuent dans le mélange résultant ou la solution résultante ou dans le milieu réactionnel car ces modifications, transformations et/ou réactions sont le résultat naturel de la réunion des corps réactionnels et/ou constituants spécifiés dans les conditions exigées conformément au présent mémoire. Ainsi, les corps réactionnels et constituants sont identifiés en tant qu'ingrédients à réunir lors de la conduite d'une réaction chimique désirée (telle qu'une réaction de condensation de Mannich) ou lors de la formation d'une composition désirée (telle qu'un concentré d'additifs ou une formulation d'essence additionnée d'additifs). Il sera également reconnu que les constituants servant d'additifs peuvent être ajoutés ou mélangés dans ou aux carburants de base individuellement tels quels et/ou sous forme de constituants utilisés dans la formation de combinaisons et/ou sous-combinaisons d'additifs préformées. De même, des concentrés d'additifs préformés, dans lesquels de plus fortes proportions des constituants servant d'additifs sont mélangées ensemble habituellement avec un ou plusieurs diluants ou solvants, peuvent être formés de sorte que, ultérieurement, le concentré puisse être mélangé à un carburant de base au cours de la formulation de la

composition de carburant finie. En conséquence, bien qu'on puisse par la suite faire référence à des substances, constituants et/ou ingrédients au présent ("comprend", "est", etc.), la référence concerne la substance, le constituant ou l'ingrédient tel qu'il existe ou tel qu'il peut avoir existé juste avant sa formulation ou son mélange initial avec une ou plusieurs autres substances ou un ou plusieurs autres constituants et/ou ingrédient, conformément au présent mémoire. Le fait que la substance, le constituant ou l'ingrédient puisse avoir perdu son identité initiale par une réaction ou transformation chimique au cours de ces opérations de formulation et de mélange est parfaitement sans importance pour une compréhension et une appréciation précises du présent mémoire.

Telle qu'utilisée ici, l'expression "soluble dans les carburants" signifie que la substance décrite doit être suffisamment soluble à 20°C dans le carburant de base choisi à des fins d'utilisation pour atteindre au moins la concentration minimale requise pour permettre à la substance de présenter sa fonction envisagée. De préférence, la substance a une solubilité dans le carburant de base substantiellement supérieure à celle-ci. Cependant, il n'est pas nécessaire que la substance se dissolve dans le carburant de base en toutes proportions.

Chaque brevet ou autre publication mentionné dans n'importe quelle partie du présent mémoire est cité in toto à ce présent mémoire par référence à toutes fins utiles, comme s'il était indiqué ici en intégralité.

L'invention est susceptible de variations considérables dans sa mise en pratique. Ainsi, la description précédente n'est pas destinée à limiter, et ne doit pas être considérée comme limitant, l'invention à une illustration décrite particulière précitée. En variante, ce qui est destiné à être couvert est indiqué ci-après.

En particulier, une composition d'additifs pour carburants, est caractérisée en ce qu'elle comprend :

(a) un produit de réaction de Mannich obtenu en faisant réagir (i) une polyamine ayant des groupes amino primaires choisie dans le groupe consistant en l'éthylènediamine, le 1,3-diaminopropane et une polyamine 1,2-diaminocycloaliphatique, (ii) un composé hydroxy-aromatique à substituant hydrocarbyle et (iii) un aldéhyde, la réaction étant conduite en utilisant un rapport molaire (i):(ii):(iii) d'approximativement 1:2:3 ; et

(b) un véhicule liquide.

Suivant une disposition particulière de cette composition d'additifs pour carburants :

- le composé hydroxy-aromatique à substituant hydrocarbyle comprend l'orthocrésol, ou le phénol, ou bien un mélange d'orthocrésol et de phénol, ayant un substituant hydrocarbyle aliphatique dérivé d'une polyoléfine ayant un poids moléculaire moyen d'environ 300 à environ 2000.

Par ailleurs, un produit de réaction de Mannich substantiellement pur, est caractérisé en ce qu'il est obtenu en faisant réagir (i) une polyamine ayant des groupes amino primaires qui est capable de former un intermédiaire substantiellement pur dans la réaction de condensation de Mannich, ledit intermédiaire comprenant un groupement hétérocyclique azoté pentagonal ou hexagonal, (ii) un composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle et (iii) un aldéhyde, la réaction étant conduite en utilisant un rapport molaire (i):(ii):(iii) tel que ladite polyamine soit apte à réagir avec ledit composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle (ii) de manière à obtenir ledit intermédiaire substantiellement pur, ledit intermédiaire substantiellement pur étant apte à réagir avec ledit aldéhyde (iii) pour obtenir ledit produit de réaction de Mannich substantiellement pur.

Suivant une disposition particulière de ce produit de réaction de Mannich substantiellement pur :

- le composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle comprend l'orthocrésol, le phénol ou bien un

mélange d'orthocrésol et de phénol, ayant un substituant hydrocarbyle aliphatique dérivé d'une polyoléfine ayant un poids moléculaire moyen d'environ 300 à environ 2000.

En outre, une composition de carburant pour un moteur à combustion interne, est caractérisée en ce qu'elle comprend (a) en une quantité dominante, un carburant hydrocarboné apte à la combustion dans un moteur à allumage par étincelle ; et une petite quantité d'un additif pour carburants contenant un produit de réaction de Mannich tel qu'il vient d'être défini dans un fluide servant de véhicule.

Enfin, une composition de carburant pour un moteur à combustion interne, est caractérisée en ce qu'elle comprend :

(a) en une quantité dominante, un carburant hydrocarboné apte à la combustion dans un moteur à allumage par étincelle ; et

(b) en une petite quantité, une composition d'additifs pour carburants comprenant un produit de réaction de Mannich obtenu en faisant réagir (i) une polyamine choisie dans le groupe consistant en éthylènediamine, 1,3-diaminopropane et 1,2-diamino-cyclohexane, (ii) un composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle et (iii) un aldéhyde, la réaction étant conduite en utilisant un rapport molaire (i):(ii):(iii) d'approximativement 1:2:3, le produit de réaction de Mannich étant présent en une quantité suffisante pour réduire la quantité pondérale de dépôts dans le moteur dans un moteur à combustion interne fonctionnant avec la composition de carburant.

Suivant une disposition particulière de cette dernière composition de carburant, celle-ci comprend la composition d'additifs pour carburants en une quantité d'environ 100 à environ 100 millionièmes.

REVENDICATIONS

1. Composition d'additifs pour carburants, caractérisée en ce qu'elle comprend :

(a) un produit de réaction de Mannich obtenu en faisant réagir (i) une polyamine ayant des groupes amino primaires choisie dans le groupe consistant en l'éthylènediamine, le 1,3-diaminopropane et une polyamine 1,2-diaminocycloaliphatique, (ii) un composé hydroxy-aromatique à substituant hydrocarbyle et (iii) un aldéhyde, la réaction étant conduite en utilisant un rapport molaire (i):(ii):(iii) d'approximativement 1:2:3 ; et

(b) un véhicule liquide.

2. Composition d'additifs pour carburants suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la polyamine comprend le 1,2-diaminocyclohexane.

3. Composition d'additifs pour carburants suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la polyamine comprend l'éthylènediamine.

4. Composition d'additifs pour carburants suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la polyamine comprend le 1,3-diaminopropane.

5. Composition d'additifs pour carburants suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le composé hydroxy-aromatique à substituant hydrocarbyle comprend l'orthocrésol, ou le phénol, ou bien un mélange d'orthocrésol et de phénol, ayant un substituant hydrocarbyle aliphatique dérivé d'une polyoléfine ayant un poids moléculaire moyen d'environ 300 à environ 2000.

6. Composition d'additifs pour carburants suivant la revendication 5, caractérisée en ce que le substituant hydrocarbyle aliphatique comprend un polyisobutylène.

7. Composition d'additifs pour carburants suivant la revendication 1 ou 5, caractérisée en ce que l'aldéhyde comprend un aldéhyde aliphatique, un aldéhyde hétérocyclique, un aldéhyde aromatique ou un de leurs mélanges.

8. Composition d'additifs pour carburants suivant la revendication 7, caractérisée en ce que ledit aldéhyde comprend un aldéhyde aliphatique en C_1 à C_6.

9. Composition d'additifs pour carburants suivant la revendication 7, caractérisée en ce que ledit aldéhyde comprend un aldéhyde hétérocyclique.

10. Composition d'additifs pour carburants suivant la revendication 7, caractérisée en ce que ledit aldéhyde comprend un aldéhyde aromatique.

11. Composition d'additifs pour carburants suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ledit aldéhyde est au moins un aldéhyde choisi dans le groupe consistant en formaldéhyde, acétaldéhyde, propionaldéhyde, butyraldéhyde, valéraldéhyde et hexanalaldéhyde, benzaldéhyde et salicylaldéhyde.

12. Composition d'additifs pour carburants suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ledit aldéhyde comprend un réactif produisant du formaldéhyde.

13. Composition d'additifs pour carburants suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ledit aldéhyde est choisi dans le groupe consistant en furfural, thiophène-aldéhyde, paraformaldéhyde et formol.

14. Composition d'additifs pour carburants suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le véhicule est choisi dans le groupe consistant en des oligomères poly-α-oléfiniques liquides, des hydrocarbures consistant en polyalcènes liquides, des hydrocarbures consistant en polyalcènes hydrotraités liquides, des huiles minérales, des composés de poly(oxyalkylène) liquides et n'importe lequel de leurs mélanges.

15. Composition d'additifs pour carburants, caractérisée en ce qu'elle comprend (a) un produit de réaction de Mannich obtenu en faisant réagir (i) une polyamine ayant des groupes amino primaires qui est capable de former un intermédiaire substantiellement pur dans la réaction de condensation de Mannich, ledit intermédiaire

comprenant un groupement hétérocyclique azoté pentagonal ou hexagonal, (ii) un composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle et (iii) un aldéhyde, la réaction étant conduite en utilisant un rapport molaire (i):(ii):(iii) tel que ladite polyamine soit apte à réagir avec ledit composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle (ii) de manière à obtenir ledit intermédiaire substantiellement pur, ledit intermédiaire étant apte à réagir avec ledit aldéhyde (iii) pour obtenir ledit produit de réaction de Mannich sous forme d'un produit substantiellement pur ;

b) un véhicule liquide.

16. Détergent de Mannich, caractérisé en ce qu'il comprend le produit de réaction (i) d'au moins un des composés consistant en 1,2-diaminocyclohexane, éthylène-diamine et 1,3-diaminopropane, (ii) de crésol et/ou phénol à substituant polyisobutylène, dans lequel le polyisobutylène a un poids moléculaire moyen d'environ 300 à environ 2000, et (iii) de formaldéhyde, la réaction étant conduite en utilisant un rapport molaire (i):(ii):(iii) d'approximativement 1:2:3.

17. Produit de réaction de Mannich substantiellement pur, caractérisé en ce qu'il est obtenu en faisant réagir (i) une polyamine ayant des groupes amino primaires qui est capable de former un intermédiaire substantiellement pur dans la réaction de condensation de Mannich, ledit intermédiaire comprenant un groupement hétérocyclique azoté pentagonal ou hexagonal, (ii) un composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle et (iii) un aldéhyde, la réaction étant conduite en utilisant un rapport molaire (i):(ii):(iii) tel que ladite polyamine soit apte à réagir avec ledit composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle (ii) de manière à obtenir ledit intermédiaire substantiellement pur, ledit intermédiaire substantiellement pur étant apte à réagir avec ledit aldéhyde (iii) pour obtenir ledit produit de réaction de Mannich substantiellement pur.

18. Produit de réaction de Mannich substantiellement pur suivant la revendication 17, caractérisé en ce que le composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle comprend l'orthocrésol, le phénol ou bien un mélange d'orthocrésol et de phénol, ayant un substituant hydrocarbyle aliphatique dérivé d'une polyoléfine ayant un poids moléculaire moyen d'environ 300 à environ 2000.

19. Produit de réaction de Mannich substantiellement pur suivant la revendication 17, caractérisé en ce que l'aldéhyde comprend un aldéhyde aliphatique, un aldéhyde hétérocyclique, un aldéhyde aromatique ou un de leurs mélanges.

20. Produit de réaction de Mannich substantiellement pur suivant la revendication 19, caractérisé en ce que ledit aldéhyde comprend un aldéhyde aliphatique en C_1 à C_6.

21. Produit de réaction de Mannich substantiellement pur suivant la revendication 19, caractérisé en ce que ledit aldéhyde comprend un aldéhyde hétérocyclique.

22. Produit de réaction de Mannich substantiellement pur suivant la revendication 19, caractérisé en ce que ledit aldéhyde comprend un aldéhyde aromatique.

23. Produit de réaction de Mannich substantiellement pur suivant la revendication 17, caractérisé en ce que ledit aldéhyde est au moins un aldéhyde choisi dans le groupe consistant en formaldéhyde, acétaldéhyde, propionaldéhyde, butyraldéhyde, valéraldéhyde, hexanalaldéhyde, benzaldéhyde et salicylaldéhyde.

24. Produit de réaction de Mannich substantiellement pur suivant la revendication 17, caractérisé en ce que ledit aldéhyde comprend le formaldéhyde ou un réactif produisant du formaldéhyde.

25. Produit de réaction de Mannich substantiellement pur suivant la revendication 17, caractérisé en ce que ledit aldéhyde est choisi dans le groupe consistant en furfural, thiophène-aldéhyde, paraformaldéhyde et formol.

26. Composition de carburant pour un moteur à combustion interne, caractérisée en ce qu'elle comprend (a) en une quantité dominante, un carburant hydrocarboné apte à la combustion dans un moteur à allumage par étincelle ; et une petite quantité d'un additif pour carburants contenant un produit de réaction de Mannich suivant la revendication 17 dans un fluide servant de véhicule.

27. Composition de carburant pour un moteur à combustion interne, caractérisée en ce qu'elle comprend :

(a) en une quantité dominante, un carburant hydrocarboné apte à la combustion dans un moteur à allumage par étincelle ; et

(b) en une petite quantité, une composition d'additifs pour carburants comprenant un produit de réaction de Mannich obtenu en faisant réagir (i) une polyamine choisie dans le groupe consistant en éthylènediamine, 1,3-diaminopropane et 1,2-diamino-cyclohexane, (ii) un composé hydroxyaromatique à substituant hydrocarbyle et (iii) un aldéhyde, la réaction étant conduite en utilisant un rapport molaire (i):(ii):(iii) d'approximativement 1:2:3, le produit de réaction de Mannich étant présent en une quantité suffisante pour réduire la quantité pondérale de dépôts dans le moteur dans un moteur à combustion interne fonctionnant avec la composition de carburant.

28. Composition de carburant suivant la revendication 27, caractérisée en ce qu'elle comprend la composition d'additifs pour carburants en une quantité d'environ 100 à environ 1000 millionièmes.

29. Composition de carburant suivant la revendication 27, caractérisée en ce que le produit de réaction de Mannich est obtenu en faisant réagir (1) du 1,2-diaminocyclohexane, (2) un crésol à substituant poly-isobutylène et/ou un phénol à substituant polyisobutylène ou leur mélange, le polyisobutylène ayant un poids

moléculaire moyen d'environ 300 à environ 2000 et (3) du formaldéhyde.

30. Composition de carburant suivant la revendication 27, caractérisée en ce que le produit de réaction de Mannich est obtenu en faisant réagir (1) de l'éthylène-diamine, (2) un crésol à substituant polyisobutylène et/ou un phénol à substituant polyisobutylène ou leur mélange, le polyisobutylène ayant un poids moléculaire moyen d'environ 300 et à environ 2000 et (3) du formaldéhyde.

31. Composition de carburant suivant la revendication 27, caractérisée en ce que le produit de réaction de Mannich est obtenu en faisant réagir (1) du 1,3-diaminopropane, (2) un crésol à substituant polyisobutylène et/ou un phénol à substituant polyisobutylène ou leur mélange, le polyisobutylène ayant un poids moléculaire moyen d'environ 300 à environ 2000 et (3) du formaldéhyde.

32. Composition de carburant suivant la revendication 27, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi dans le groupe consistant en des antioxydants, un fluide servant de véhicule, des agents désémulsionnants, des additifs antirouille ou inhibiteurs de corrosion, des désactivateurs de métaux, des modificateurs de combustion, des cosolvants consistant en alcool, des agents améliorant l'indice d'octane, des réducteurs de polluants, des modificateurs de frottement, des additifs d'onctuosité, des additifs détergents/dispersants auxiliaires, des biocides, des additifs antistatiques, des agents réduisant le frottement, des agents antivol, des additifs antidétonants, des agents antigivre, des additifs anti-retrait des sièges de soupape, des agents améliorant la combustion, des marqueurs et des colorants.

33. Procédé pour limiter les dépôts dans les moteurs, dans un moteur à combustion interne, caractérisé en ce qu'il comprend le fonctionnement dudit moteur avec ladite composition de carburant selon la revendication 26.

34. Procédé suivant la revendication 33, caractérisé en ce que les dépôts limités dans le moteur comprennent les dépôts sur les soupapes d'admission.

35. Procédé suivant la revendication 33, caractérisé en ce que les dépôts limités dans le moteur comprennent les dépôts dans les injecteurs de carburant par la lumière d'admission.

36. Procédé suivant la revendication 33, caractérisé en ce que les dépôts limités dans le moteur comprennent les dépôts dans la chambre de combustion.

37. Procédé suivant la revendication 33, caractérisé en ce que les dépôts limités dans le moteur comprennent des taches dans les orifices d'admission.

38. Procédé suivant la revendication 33, caractérisé en ce que les dépôts limités dans le moteur comprennent l'obturation des injecteurs directs.