

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 252 269 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
15.12.2004 Bulletin 2004/51

(51) Int Cl.7: **C10L 1/22, C08F 222/38,
C08F 210/00**

(21) Numéro de dépôt: **00993628.7**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2000/003697

(22) Date de dépôt: **27.12.2000**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2001/048122 (05.07.2001 Gazette 2001/27)

(54) **COMPOSITION D'ADDITIFS MULTIFONCTIONNELS D'OPERABILITE A FROID DES DISTILLATS
MOYENS**

ZUSAMMENSETZUNG VON MEHRZWECKZUSÄTZEN ZUR KÄLTEVERWENDBARKEIT DER
MITTELDESTILLATE

MULTIFUNCTIONAL ADDITIVE COMPOSITIONS ENABLING MIDDLE DISTILLATES TO BE
OPERABLE IN COLD CONDITIONS

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

• **GERMANAUD, Laurent**
F-38540 Heyraux (FR)

(30) Priorité: **28.12.1999 FR 9916560**

(74) Mandataire: **Cabinet Hirsch**
58, avenue Marceau
75008 Paris (FR)

(43) Date de publication de la demande:
30.10.2002 Bulletin 2002/44

(56) Documents cités:
EP-A- 0 154 177 EP-A- 0 283 293
EP-A- 0 343 981 EP-A- 0 688 796
EP-A- 0 903 396 FR-A- 2 318 218
US-A- 2 615 845 US-A- 3 003 858
US-A- 4 356 002

(73) Titulaire: **Total France**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **EYDOUX, Franck**
F-69440 Saint Laurent d'Angry (FR)
• **FLORES, Philippe**
F-69680 Chassieu (FR)
• **VICHARD, Dominique**
F-78000 Versailles (FR)

Remarques:

Le dossier contient des informations techniques
présentées postérieurement au dépôt de la
demande et ne figurant pas dans le présent
fascicule.

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 1 252 269 B1

Description

[0001] La présente invention concerne une nouvelle composition d'additifs multifonctionnels améliorant l'opérabilité à froid des distillats moyens. Elle vise notamment l'amélioration des propriétés dispersantes, antisédimentation et l'abaissement des températures de point d'écoulement et de point de trouble, mais aussi une amélioration du cétane de ces distillats pour une utilisation comme carburant pour moteurs Diesel et dans les combustibles tels que les fiouls domestiques pour chaudières.

[0002] L'opérabilité à froid correspond à une température limite à laquelle les distillats moyens peuvent être utilisés sans problème de colmatage. Elle est intermédiaire entre la température du point de trouble (ASTM D 2500-98) caractéristique du début de cristallisation des paraffines dans le distillat et le point d'écoulement de ce dernier (ASTM D 97-96a).

[0003] Il est bien connu que la cristallisation des paraffines est un facteur limitatif de l'utilisation des distillats moyens. Aussi, il est important de préparer des carburants Diesel adaptés aux températures auxquelles ils seront utilisés dans les véhicules motorisés, c'est-à-dire au climat environnant. Généralement, une opérabilité à froid des carburants à -10°C est suffisante dans beaucoup de pays industrialisés. Mais dans d'autres pays, comme les pays nordiques, le Canada et les pays d'Asie du nord, on peut atteindre des températures d'utilisation des carburants bien inférieures à -20°C. Il en est de même pour les fiouls domestiques stockés à l'extérieur pour les maisons particulières et immeubles.

[0004] Cette adéquation de l'opérabilité à froid des carburants Diesel est importante, notamment au démarrage à froid des moteurs. Si les paraffines sont cristallisées au fond du réservoir, elles peuvent être entraînées au démarrage dans le circuit de carburant et colmater notamment les filtres et préfiltres disposés en amont des systèmes d'injection (pompe et injecteurs). De même pour le stockage des fiouls domestiques, les paraffines précipitent en fond de cuve et peuvent être entraînées et obstruer les conduites en amont de la pompe et du système d'alimentation de la chaudière (gicleur et filtre). Il est évident que la présence de solides, tels que les cristaux de paraffines, empêche la circulation normale du distillat moyen.

[0005] Pour améliorer leur circulation soit dans le moteur, soit vers les chaudières, plusieurs types d'additifs ont vu le jour.

[0006] Dans un premier temps, l'industrie pétrolière s'est attachée au développement des additifs favorisant la filtrabilité des carburants aux basses températures. Ces additifs, appelés additifs de TLF (Température Limite de Filtrabilité), ont pour rôle de limiter la taille des cristaux des paraffines formées. Ce type d'additifs, connu très largement par l'homme du métier, est actuellement systématiquement ajouté aux distillats moyens.

[0007] Pourtant ces additifs, bien que régulateurs de la taille des cristaux paraffiniques, ne peuvent pas empêcher la sédimentation des cristaux formés c'est-à-dire leur agglomération, notamment au fond des réservoirs des véhicules Diesel à l'arrêt ou dans les cuves de stockage des fiouls domestiques.

[0008] Aussi, dans un deuxième temps, l'industrie pétrolière s'est efforcée à développer des additifs antisédimentation, c'est-à-dire des dispersants, qui maintiennent les cristaux paraffiniques en suspension dans le distillat moyen ce qui évite qu'ils se déposent et s'agglomèrent entre eux. La demanderesse a notamment développé un tel additif décrit dans le brevet EP 0 674 689.

[0009] Néanmoins, l'action conjuguée des additifs TLF et antisédimentation n'a pas permis d'améliorer l'opérabilité à froid de tous les distillats moyens produits en raffinerie issus de tous les pétroles bruts connus.

[0010] C'est pourquoi l'industrie pétrolière a mis en oeuvre un troisième type d'additifs en vue d'abaisser la température d'opérabilité à froid des distillats moyens quels qu'ils soient y compris en dessous de -20°C, même si leur température de point de trouble est supérieure à -20°C.

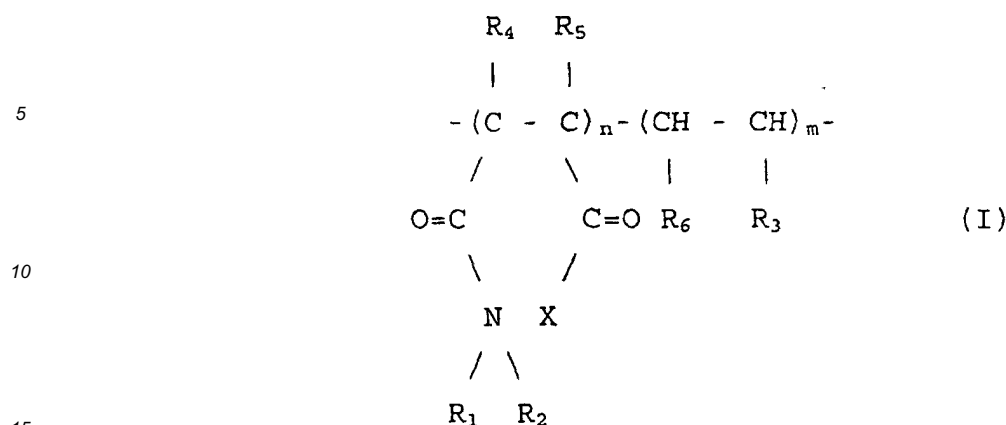
[0011] C'est le cas des additifs décrits dans les brevets EP 0 722 481 et EP 0 832 172.

[0012] EP-A-0688796 décrit un additif obtenu par la réaction d'une polyétheramine avec un polymère contenant des groupes dérivés d'anhydride d'acide dicarboxylique, au moins 1% des groupes anhydride ayant réagi avec la polyétheramine.

[0013] EP-A-02183293 décrit un additif à base d'un copolymère d'octadécène et d'anhydride maléique ayant réagi avec une diamine, aucun ration n'étant cependant indiqué.

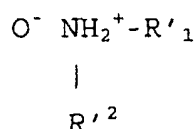
[0014] La présente invention vise un nouvel additif multifonctionnel permettant d'abaisser et de maintenir la température d'opérabilité à froid jusqu'à des températures au-delà de -20°C, mais aussi d'augmenter le cétane de ces distillats, sans aucune sédimentation des paraffines contenues dans les distillats moyens.

La présente invention a donc pour objet un combustible, carburant et/ou fioul, contenant une partie majeure d'une base hydrocarbonée constituée par les essences, les distillats moyens, les carburants de synthèse, les huiles animales ou végétales, estérifiées ou non, et leurs mélanges, et une partie mineure de 50 à 1000ppm d'au moins un additif multifonctionnel d'opérabilité à froid des combustibles, cet additif étant constitué de copolymères d'au moins un composé dicarboxylique avec au moins une oléfine, et sur lequel sont greffées des fonctions azotées et/ou esters de formule générale (I) ci-après :

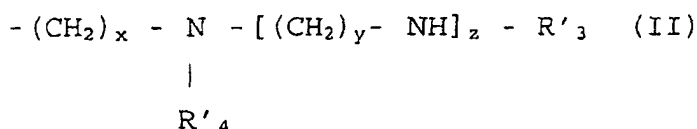


dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents, sont des radicaux alkyles comprenant de 1 à 20 atomes de carbones, R_3 et R_6 identiques ou différents, sont l'hydrogène ou des radicaux alkyles comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, avec R_3 choisi parmi les groupements alkyles comprenant de 12 à 30 atomes de carbone quand R_6 est l'hydrogène et inversement, R_4 et R_5 , identiques ou différents, correspondent à l'hydrogène ou un radical alkyl comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, n et m des nombres entiers variant de 1 à 50, X est choisi parmi :

i) les sels d'amine de type



dans lequel R'_1 et R'_2 identiques ou différents sont choisis parmi les groupements alkyles comprenant de 1 à 18 atomes de carbone, les alkylamines comprenant de 1 à 18 atomes de carbone et les N-alkylpolyalkylène-amines de formule (II) ;



avec R'_3 et R'_4 , identiques ou différents, étant l'hydrogène ou un groupement alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, et x, y et z des nombres entiers, x variant de 1 à 6 et y et z variant de 0 à 6, et les amines et polyamines mono et polyhydroxylées;

ii) les esters $-OR'_5$, R'_5 choisi parmi les radicaux alkyles comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, et les N-alkylpolyalkylènepolyamines de formule (II);

iii) les alkylamines comprenant de 1 à 44 atomes de carbone; les N-alkylpolyalkylènepolyamines de formule (II); et lorsque R_6 est l'hydrogène et R_3 est choisi parmi les radicaux décyl, tétradécyl, hexadécyl, octadécyl et eicosyl, X est le groupe $-NR''_1R''_2$, dans lequel R''_1 et R''_2 identiques ou différents, sont choisis parmi les alkylamines comprenant de 1 à 22 atomes de carbone et les N-alkylpolyalkylènepolyamines du groupe comprenant les N-alkyldiéthylènetriamines, les N-alkyldipropylènetriamines, les N-alkyltriéthylènetétramines, les N-alkyltétraéthylènepentamines et les N-alkyltétra-propylènepentamines, ou alors R''_1 et R''_2 sont l'un un groupe alkyl de 12 à 18 atomes de carbone et l'autre est choisi parmi les alkylamines comprenant de 1 à 22 atomes de carbone et les N-alkylpolyalkylènepolyamines du groupe comprenant les N-alkyldiéthylènetriamines, les N-alkyldipropylènetriamines, les N-alkyltriéthylènetétramines, les N-alkyltétraéthylènepentamines et les N-alkyltétra-propylènepentamines;

le copolymère de formule (I) contenant de 45 à 65 % mole d'au moins un motif oléfine et de 55 à 35 % mole d'au moins

[0016] On a constaté que ces additifs polyfonctionnels utilisés seuls ou en mélange présentaient de façon inattendue à la fois des propriétés de dispersion et d'anti-sédimentation supérieures aux additifs polyfonctionnels connus d'opérabilité à froid, un abaissement du point d'écoulement et également un abaissement des températures de filtrabilité (ou TLF) et de point de trouble des carburants, ainsi qu'une amélioration de l'indice de cétane.

[0018] Dans le copolymère de formule (I), R_1 et R_2 sont des radicaux choisis de préférence dans le groupe constitué par les radicaux dodécyl et octadécyl et R_3 est choisi parmi les groupements alkyles comprenant de 10 à 20 atomes de carbone.

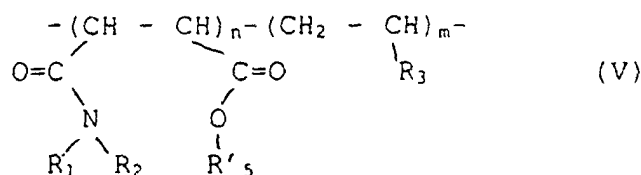
$$\begin{array}{c} \text{-(CH - CH)}_n\text{-(CH}_2\text{-CH)}_m\text{-} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{O=C} \qquad \text{C=O} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{N} \qquad \text{O}^- \text{NH}^+ \\ / \backslash \qquad / \backslash \\ \text{R}_1 \text{ R}_2 \qquad \text{R}'_1 \text{ R}'_2 \end{array} \quad (\text{III})$$

- et R₃ choisi parmi les radicaux décyl, tétradécyl, hexadécyl, octadécyl et eicosyl.

$$\begin{array}{c} \text{-(CH-CH)}_n\text{-(CH}_2\text{-CH)}_m\text{-} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{O=C} \qquad \text{C=O} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{N} \qquad \text{N} \\ / \backslash \quad / \backslash \\ \text{R}_1 \text{ R}_2 \quad \text{R}'_1 \text{ R}'_2 \end{array} \quad (\text{IV})$$

- R₁ et R₂, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyls contenant de 1 à 22 atomes de carbone et les N-alkylpolyalkylènepolyamines du groupe comprenant les N-alkyldiéthylènetriamines, les N-alkyldipropylènetriamines, les N-alkyltriéthylènetétramines, les N-alkyltétraéthylènepentamines et les N-alkyltétra-propylènepentamines,
- et R₃ choisi parmi les radicaux décyl, tétradécylhexadécyl, octadécyl et eicosyl.

[0021] Un troisième additif selon l'invention est un copolymère de formule (V) ci-après :



dans laquelle

- R'₅ est choisi parmi les radicaux alkyls comprenant de 6 à 18 atomes de carbone et les N-alkylpolyalkylènepolyamines de formule (II) du groupe comprenant les N-alkyldiéthylènetriamines, les N-alkyldipropylènetriamines, les N-alkyltriéthylènetétramines, les N-alkyltétraéthylènepentamines et les N-alkyltétra-propylènepentamines,
- et R₃ choisi parmi les radicaux décyl, tétradécyl, hexadécyl, octadécyl et eicosyl.

[0022] Selon l'invention, les alkylamines et polyalkylènepolyamines de formule (II) sont choisies de préférence dans le groupe comprenant la dibutylamine, la didodécylamine, la dioctadécylamine, la N-alkyléthylènediamines, N-alkylpropylènediamines, N-alkylbutylènediamines, les N-alkyldiéthylènetriamines, les N-alkyldipropylènetriamines, les N-alkyldibutylènetriamines, les N-alkyltriéthylènetétramines, les N-alkyltripropylènetétramines, les N-alkyltributylènetétramines, les N-alkyltétraéthylènepentamines, les N-alkyltétrapropylènepentamines et les N-alkyltributylènepentamines présentant un radical alkyle comprenant de 12 à 22 atomes de carbone, de préférence la N-dodécyldipropylènetriamine, le N-octadécyldipropylènetriamine, la N-octadécyldiéthylène-triamine et la N-docosyldiéthylènetriamine.

[0023] Un deuxième objet de l'invention est une composition d'additifs comprenant un additif de formule (I) et au moins un additif choisi parmi les additifs de filtrabilité et/ou d'écoulement, les additifs procétanes, les promoteurs catalytiques de combustion et de suie, les détergents, les additifs de lubrification, les additifs anti-usure et anti-mousse, et d'autres additifs ou compositions d'additifs pour améliorer le point de trouble, la dispersion et la sédimentation des paraffines.

[0024] Parmi ces additifs, on peut citer particulièrement:

a) additif procétane, notamment (mais non limitativement) choisi parmi les nitrates d'alkyle, de préférence le nitrate de 2-éthylhexyle, les peroxydes d'aroyles, de préférence le peroxyde de benzyle, et les peroxydes d'alkyle, de préférence le peroxyde de ter-butyle.

b) additif de filtrabilité, notamment (mais non limitativement) choisi parmi les copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA), éthylène/propionate de vinyle (EVP), éthylène/éthanoate de vinyle (EVE), éthylène/méthacrylate de méthyle (EMMA), et éthylène/fumarate d'alkyle. Des exemples de tels additifs sont donnés dans les documents suivants: EP-A-0187488, FR-A-2490669, EP-A-0722481, EP-A-0832172.

c) additif anti-mousse, notamment (mais non limitativement) choisi parmi les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, et les amides d'acides gras issus d'huiles végétales ou animales. Des exemples de tels additifs sont donnés dans les documents suivants: EP-A-0861182, EP-A-0663000, EP-A-0736590.

d) additif détergent et/ou anti-corrosion, notamment (mais non limitativement) choisi dans le groupe constitué par les amines, les succinimides, les alkénysuccinimides, les polyalkylamines, les polyalkyles polyamines et les polyétheramines. Des exemples de tels additifs sont donnés dans les documents suivants: EP-A-0938535.

e) additif de lubrification ou anti-usure, notamment (mais non limitativement) choisi dans le groupe constitué par les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, notamment le monooléate de glycérol, et les dérivés d'acides carboxyliques mono- et polycycliques. Des exemples de tels additifs sont donnés dans les documents suivants: EP-A-0680506, EP-A-0860494, WO-A-9804656, EP-A-0915944, FR-A-2772783, FR-A-2772784.

f) additif de point de trouble, notamment (mais non limitativement) choisi dans le groupe constitué par les terpolymères oléfine à chaîne longue/ester (méth)acrylique /maléimide, et les polymères d'esters d'acides fumarique / maléique. Des exemples de tels additifs sont donnés dans les documents suivants: EP-A-0071513, EP-A-0100248, FR-A-2528051, FR-A-2528051, FR-A-2528423, EP-A-0112195, EP-A-0172758, EP-A-0271385, EP-A-0291367.

g) additif d'anti-sédimentation, notamment (mais non limitativement) choisi dans le groupe constitué par les copolymères acide (méth)acrylique/(méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les alkénysuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide phtalamique et d'amine grasse à double chaîne. Des exemples de tels additifs sont donnés dans les documents suivants: EP-A-0261959, EP-A-00593331, EP-A-0674689, EP-A-0327423, EP-A-0512889, EP-A-0832172.

h) additif polyfonctionnel d'opérabilité à froid choisi dans le groupe constitué par les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle tels que décrits dans le EP 0 573 490.

[0025] Un troisième objet selon l'invention est un combustible, carburant et/ou fioul contenant une partie majeure de base hydrocarbonée constituée par les essences, les distillats moyens, les carburants de synthèse, les huiles animales ou végétales, estérifiées ou non, et leurs mélanges, et une partie mineure correspondant de 50 à 1000 ppm à au moins un additif multifonctionnel de formule (I). Cet additif peut être présent dans le carburant ou combustible avec au moins un additif du groupe constitué par les additifs procétanes, les promoteurs catalytiques de combustion et de suie, les détergents, les additifs de lubrification, les additifs anti-usure, les additifs anti-mousse, les additifs anti-corrosion et d'autres additifs ou compositions d'additifs pour améliorer le point de trouble, la dispersion et la sédimentation des paraffines.

[0026] Aux fins d'illustrer les avantages de la présente invention, des exemples sont donnés à titre non limitatif.

EXEMPLE 1

[0027] Le présent exemple vise à montrer l'efficacité en filtrabilité et en écoulement des additifs selon l'invention en vue d'illustrer les propriétés intrinsèques des additifs de formule (III), (IV) et (V) lorsqu'ils sont utilisés seuls et lorsqu'ils sont utilisés en formulation avec d'autres additifs.

[0028] L'additif (III) référencé ci-après comme additif 1 est constitué d'un copolymère comprenant des motifs anhydride maléique et des motifs octadécène dans un rapport molaire 1/1, R_1 , R_2 , R'_1 et R'_2 étant identiques et correspondant à radical dodécylamine.

[0029] L'additif (IV) référencé ci-après comme additif 2 est constitué d'un copolymère comprenant des motifs anhydride maléique et des motifs octadécène dans un rapport molaire 1/1, R_1 et R'_1 étant un atome d'hydrogène, R_2 un radical butyl et R'_2 étant un radical dodécyl.

[0030] L'additif (V) référencé ci-après comme additif 3 est constitué d'un copolymère comprenant des motifs anhydride maléique et des motifs octadécène dans un rapport molaire 1/1, R_1 est un atome d'hydrogène, R_2 étant un radical éthylamine et R'_5 étant un radical hexadécyl.

[0031] Les copolymères ci-dessus sont généralement obtenus par modification chimique d'un copolymère de type alpha-oléfine/anhydride maléique, l'alpha-oléfine étant ici l'octadécène.

[0032] Le copolymère octadécène/anhydride maléique est synthétisé en solution dans un solvant de préférence aromatique (par exemple toluène ou xylène). La longueur de chaîne de l'oléfine varie entre 13 et 30 carbones, et ce monomère est copolymérisé de manière radicalaire (dans un ratio molaire variant de 0,4 à 0,6 avec l'anhydride maléique, en masse ou en solution. On utilise généralement un amorceur de type peroxyde, hydroperoxyde ou azonitrile afin de contrôler la masse moléculaire du polymère, et ce, dans des concentrations pondérales variant de 0,5 à 5% de la somme des monomères. L'amorçage se fait de manière thermique et de préférence à des températures comprises entre 60 et 140°C, et plus précisément entre 80 et 120°C. Afin d'obtenir la structure dicarboxylée de type amide, sel d'amine, on fait réagir 2 équivalents molaire d'amine sur un équivalent molaire d'anhydride, sans porter la température à une valeur trop élevée pour ne pas obtenir de structure diamide. La température de réaction peut varier de 20°C à 90°C, et de préférence de 40 à 80°C. Pour obtenir l'ester on fait réagir ultérieurement un alcool dans des proportions comparables.

[0033] Chaque additif est introduit dans trois gazoles différents de caractéristiques données dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

ANALYSES	Gazole 1	Gazole 2	Gazole 3
Point de trouble (°C)	-5	-3	-1
Température Limite de Filtrabilité (°C)	-6	-5	-2
Point d'écoulement (°C)	-12	-12	-9
Température de cristallisation (°C)	-8.9	-5.60	-9.85
Pourcentage de paraffine	14.8	11.5	10.8
Distillation/ point initial	168	178	176
Point à 5% volume	186	200	201
Point à 20% volume	212	220	222
Point à 40% volume	248	253	256
Point à 60% volume	272	278	282

TABLEAU I (suite)

ANALYSES	Gazole 1	Gazole 2	Gazole 3
Point à 80% volume	305	310	314
Point à 90% volume	340	362	356
Point final	354	370	363
Masse Volumique à 15°C	0.8355	0.8375	0.8483
Point éclair	65	71	70
Indice de Cétane	48.9	50.9	47.8

[0034] Dans le tableau (II) ci-après, on donne les résultats obtenus en opérabilité à froid des additifs fonctionnels selon l'invention lorsqu'ils sont introduits à 0.025% en poids dans les trois gazoles du tableau (I).

TABLEAU II

<i>Echantillon</i>	<i>TLF (°C)</i>	<i>gain / gazole non dopé (°C)</i>	<i>PTE (°C)</i>	<i>gain / gazole non dopé (°C)</i>
gazole 1	-6	-	-12	-
Gazole 1 + additif "1"	-10	4	-21	9
Gazole 1 + additif "2"	-10	4	-21	9
Gazole 1 + additif "3"	-7	1	-18	6
gazole 2	-5	-	-12	-
Gazole 2 + additif "1"	-18	13	-24	12
Gazole 2 + additif "2"	-18	13	-24	12
Gazole 2 + additif "3"	-14	9	-27	15
Gazole 3	-2	-	-9	-
Gazole 3 + additif "1"	-16	14	-21	12

[0035] On constate d'après ce tableau que quels que soient les additifs 1, 2 ou trois, on observe un gain systématique en température de point d'écoulement (PTE) quel que soit le gazole, et que le gain en température de filtrabilité (TLF) est surtout marqué sur les gazoles 2 et 3.

[0036] Dans le tableau (II) ci-après sont rassemblés les résultats correspondant à l'utilisation de ces trois additifs dans les mêmes gazoles mais à une concentration de 0.025% en poids, en combinaison avec deux additifs de filtrabilité (FI₁ et FI₂) classiquement utilisés en tenue au froid. Ces additifs FI₁ et FI₂ sont des copolymères ou des mélanges de copolymères de type éthylène / acétate de vinyle, généralement de masse moléculaire variant de 5000 à 50 000 et dont le taux en acétate de vinyle varie de 25% à 32% masse.

TABLEAU III

<i>échantillon</i>	<i>TLF (°C)</i>	<i>Gain/gazole non dopé (°C)</i>	<i>PTE (°C)</i>	<i>Gain/gazole Non dopé (°C)</i>
gazole 1	-6	-	-12	-
Gazole 1 + FI ₁	-11	5	-21	9
Gazole 1 + FI ₂	-15	9	-21	9
gazole 1 + FI ₁ + additif "1"	-17	11	-24	12
gazole 1 + FI ₂ + additif "2"	-20	14	-24	12
gazole 1 + FI ₂ + additif "3"	-18	12	-24	12
gazole 2	-5	-	-12	-
Gazole 2 + FI ₁	-8	3	-21	9
Gazole 2 + FI ₂	-12	7	-21	9
gazole 2 + FI ₁ + additif "1"	-16	11	-27	15
gazole 2 + FI ₂ + additif "2"	-16	11	-30	18
gazole 2 + FI ₂ + additif "3"	-16	11	-27	15
gazole 3	-2	-	-9	-
Gazole 3 + FI ₁	-12	10	-18	9
gazole 3 + FI ₁ + additif "1"	-17	15	-24	15

[0037] On constate d'après ce tableau et le tableau précédent, que les additifs selon l'invention apportent un gain en point d'écoulement plus important que les additifs FI connus. Ce gain est encore accru lorsque les additifs 1,2 et 3 sont combinés avec l'un des additifs FI.

EXEMPLE 2 :

[0038] L'exemple présente les propriétés d'anti-sédimentation des additifs de formule (III), (IV) et (V) décrits dans l'exemple 1 lorsqu'ils sont introduits seuls dans les trois gazoles 1, 2 et 3 à une teneur de 0.025% en poids ou en combinaison avec deux additifs FI₁ et FI₂ à une concentration de 0.0125% en poids chacun.

[0039] L'efficacité de ces additifs est déterminée en application de la norme NF M07-085 (95), par une quotation de la TLF et de la température de cristallisation commençante (TCC). Les résultats figurent dans le tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

<i>Echantillon</i>	<i>sédimentation [norme NF M07-085 (95)]</i>			
	<i>lecture visuelle</i>	<i>delta TCC (°C)</i>	<i>delta TLF (°C)</i>	<i>"zone"</i>
Gazole 1	60 + C	22,5	17	C
gazole 1 + additif "1"	trouble	3,2	2	A
Gazole 1 + FI ₁	58 + C	22,8	18	C
gazole 1 + FI ₁ + additif "1"	114 + trouble	16,4	4	B

EP 1 252 269 B1

TABLEAU IV (suite)

<i>sédimentation [norme NF M07-085 (95)]</i>				
<i>Echantillon</i>	<i>lecture visuelle</i>	<i>delta TCC (°C)</i>	<i>delta TLF (°C)</i>	<i>"zone"</i>
Gazole 2	64 + C	24,2	19	C
gazole 2 + additif "1"	trouble	6,1	5	A
Gazole 2 + FI ₁	66 + C	21,0	19	C
gazole 2 + FI ₁ + additif "1"	187 + C	17,8	6	B
Gazole 3	58 + C	23,4	19	C
gazole 3 + additif "1"	232 + trouble	8,5	5	A
Gazole 3 + FI ₁	58 + C	23,0	19	C
gazole 3 + FI ₁ + additif "1"	136 + trouble	10,7	6	A
gazole 1 + additif "2"	trouble	5,5	5	A
Gazole 1+FI ₂	58 + C	22,8	18	C
gazole 1 + FI ₂ + additif "2"	150 + C	15,1	9	B
gazole 2 + additif "2"	162 + C	11,2	8	B
Gazole 2 + FI ₂	66 + C	21,0	19	C
gazole 2 + FI ₂ + additif "2"	168 + C	9,7	10	B
gazole 1 + additif "3"	236 + C	4,3	5	A
gazole 1 + FI ₂ + additif "3"	164 + trouble	10,2	13	B
gazole 2 + additif "3"	172 + C	14,1	10	B
gazole 2 + FI ₂ + additif "3"	198 + C	15,3	8	B

[0040] Dans ce tableau, A correspond à très peu de sédimentation, B à une stabilité et C à une forte sédimentation visible à l'oeil.

[0041] Des résultats contenus dans ce tableau, on peut conclure que les additifs 1, 2 et 3 apportent un effet antisédimentation se traduisant par un changement de catégorie (C en A, ou C en B) qu'ils soient utilisés seuls ou en mélange dans chacun des gazoles en présence d'un additif FI.

EXEMPLE 3

[0042] L'exemple présent illustre la capacité des additifs 1,2 et 3 de l'invention à abaisser le point de trouble des gazoles, ce point de trouble correspondant à La température de cristallisation commençante (TCC) déterminée selon la norme IP 389/90.

TABLEAU V

<i>Echantillon</i>	<i>TCC (°C)</i>
Gazole 1	-8,6
gazole 1 + additif "1"	-9,7
gazole 1 + additif "2"	-10,0
Gazole 2	-4,1
gazole 2 + additif "1"	-5,3
gazole 2 + additif "2"	-5,2

[0043] On constate d'après ce tableau que les additifs 1, 2 et 3 favorisent l'abaissement de la température de cristallisation commençante (TCC) d'au moins 1 °C ce qui constitue pour l'homme du métier un gain appréciable.

EXEMPLE 4

[0044] Le présent exemple illustre l'effet procétane amené par l'additif 3 de formule (III), utilisé tel quel ou en mélange avec du nitrate d'éthyl-2-hexyl cet effet étant mesuré en appliquant la norme ASTM-D613.

[0045] Les résultats sont donnés dans le tableau VI ci-après pour une concentration de 0.1 % en poids de nitrate d'alkyl et 0.025% en poids de l'additif 1.

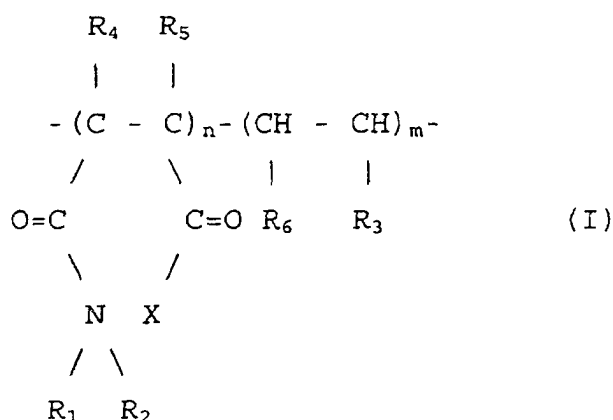
TABLEAU VI

<i>échantillon</i>	<i>indice de cétane mesuré</i>	<i>gain / gazole vierge</i>
gazole 1	48,9	-
Gazole 1 + nitrate d'alkyle	53,5	4,6
Gazole 1 + additif "1"	51,5	2,6
gazole 1 + nitrate d'alkyle + additif "1"	55,0	6,1
gazole 2	50,9	-
Gazole 2 + nitrate d'alkyle	54,9	4,0
Gazole 2 + additif "1"	53,6	2,7
gazole 2 + nitrate d'alkyle + additif "1"	56,7	5,8

[0046] On confirme d'après ce tableau que les additifs selon l'invention ont bien un effet procétane puisqu'ils apportent un gain de 2,6 à 2,7. Cette amélioration est supérieure lorsque ces additifs selon l'invention sont introduit dans le gazole avec une autre additif de procétane.

Revendications

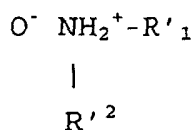
1. Combustible, carburant et/ou fioul, contenant une partie majeure d'une base hydrocarbonée constituée par les essences, les distillats moyens, les carburants de synthèse, les huiles animales ou végétales, estérifiées ou non, et leurs mélanges, et une partie mineure de 50 à 1000ppm d'au moins un additif multifonctionnel d'opérabilité à froid des combustibles, cet additif étant constitué de copolymères d'au moins un composé dicarboxylique avec au moins une oléfine, et sur lequel sont greffées des fonctions azotées et/ou esters de formule générale (I) ci-après :



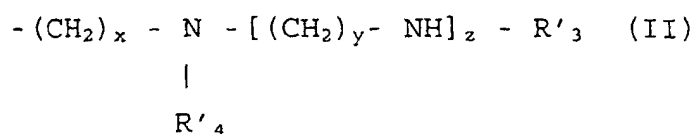
dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents, sont des radicaux alkyles comprenant de 1 à 20 atomes de carbones, R_3 et R_6 identiques ou différents, sont l'hydrogène ou des radicaux alkyls comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, avec R_3 choisi parmi les groupements alkyls comprenant de 12 à 30 atomes de carbone quand R_6 est l'hydrogène et inversement, R_4 et R_5 , identiques ou différents, correspondent à l'hydrogène ou un radical alkyl

comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, n et m des nombres entiers variant de 1 à 50, X est choisi parmi :

i) les sels d'amine de type



dans lequel R'_1 et R'_2 identiques ou différents sont choisis parmi les groupements alkyles comprenant de 1 à 18 atomes de carbone, les alkylamines comprenant de 1 à 18 atomes de carbone et les N-alkylpolyalkylèneamines de formule (II) ;



avec R'_3 et R'_4 , identiques ou différents, étant l'hydrogène ou un groupement alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 22 atomes de carbone, et x, y et z des nombres entiers, x variant de 1 à 6 et y et z variant de 0 à 6, et les amines et polyamines mono et polyhydroxylées;

ii) les esters $-\text{OR}'_5$, R'_5 choisi parmi les radicaux alkyls comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, et les N-alkylpolyalkylènepolyamines de formule (II);

iii) les alkylamines comprenant de 1 à 44 atomes de carbone; les N-alkylpolyalkylènepolyamines de formule (II); et lorsque R_6 est l'hydrogène et R_3 est choisi parmi les radicaux décyl, tétradécyl, hexadécyl, octadécyl et eicosyl, X est le groupe $-\text{NR}''_1\text{R}''_2$, dans lequel R''_1 et R''_2 identiques ou différents, sont choisis parmi les alkylamines comprenant de 1 à 22 atomes de carbone et les N-alkylpolyalkylènepolyamines du groupe comprenant les N-alkyldiéthylènetriamines, les N-alkyldipropylènetriamines, les N-alkyltriéthylènetétramines, les N-alkyltétraéthylènepentamines et les N-alkyltétra-propylènepentamines, ou alors R''_1 et R''_2 sont l'un un groupe alkyl de 12 à 18 atomes de carbone et l'autre est choisi parmi les alkylamines comprenant de 1 à 22 atomes de carbone et les N-alkylpolyalkylènepolyamines du groupe comprenant les N-alkyldiéthylènetriamines, les N-alkyldipropylènetriamines, les N-alkyltriéthylènetétramines, les N-alkyltétraéthylènepentamines et les N-alkyltétra-propylènepentamines;

le copolymère de formule (I) contenant de 45 à 65 % mole d'au moins un motif oléfine et de 55 à 35 % mole d'au moins un motif dicarboxylique.

2. Combustible, carburant et/ou fioul selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** X est choisi parmi:

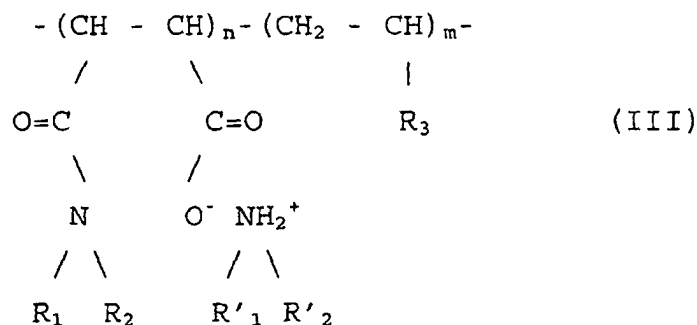
iii) les alkylamines comprenant de 1 à 44 atomes de carbone.

3. Combustible, carburant et/ou fioul selon la revendication 1 ou 2 **caractérisé en ce que** les motifs dicarboxyliques sont choisis parmi les motifs de type anhydride choisis dans le groupe constitué par l'anhydride maléique, l'anhydride citraconique et l'acide fumarique, et les motifs oléfines choisis parmi les motifs alcényles linéaires ou ramifiés comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.

4. Combustible, carburant et/ou fioul selon l'une des revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** le copolymère est choisi parmi les copolymères anhydride maléique-octadécène, anhydride maléique-dodécène et anhydride maléique-hexadécène.

5. Combustible, carburant et/ou fioul selon l'une des revendications 1 à 4 **caractérisé en ce que** R_1 et R_2 sont des radicaux choisis dans le groupe constitué par les radicaux dodécyl et octadécyl et R_3 est choisis parmi les groupements alkyles comprenant de 4 à 20 atomes de carbone.

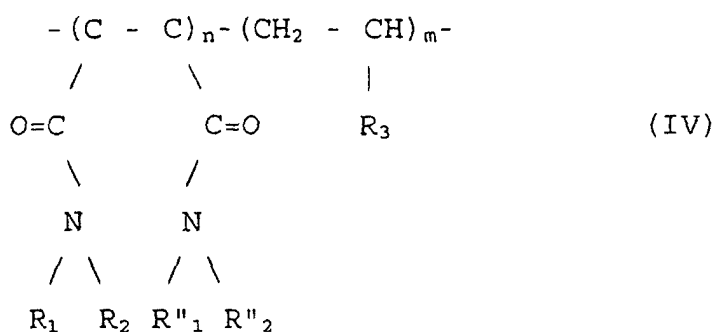
6. Combustible, carburant et/ou fioul selon l'une des revendications 1 à 5 **caractérisé en ce que** le copolymère est un composé de formule (III) ci-après :



dans laquelle

- R'_1 et R'_2 identiques ou différents sont choisis parmi les radicaux alkyles de 12 à 18 atomes de carbone, les alkyl- et les N-alkylpolyalkylènepolyamines de formule (II) et les amines hydroxylées du groupe comprenant la diéthanoline, la monoéthanolamine, la N-butylamine, la N-décyléthanolamine et la N-dodécyléthanolamine et leurs dérivés alcoylés,
- et R_3 choisi parmi les radicaux décyl, tétradécyl, hexadécyl, octadécyl et eicosyl.

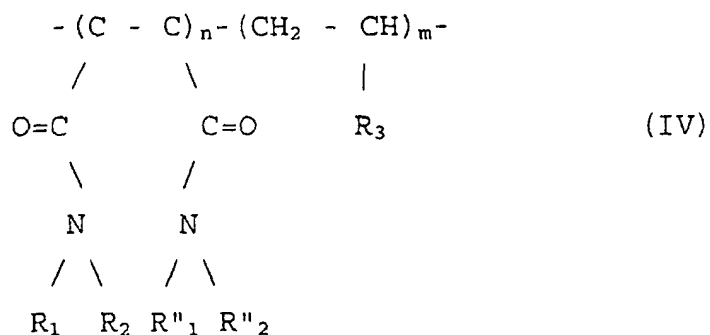
7. Combustible, carburant et/ou fioul selon l'une des revendications 1 à 5 **caractérisé en ce que** le copolymère est un composé de formule (IV) ci-après :



dans laquelle

- R''_1 et R''_2 identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles de 12 à 18 atomes de carbone, les alkylamines comprenant de 1 à 22 atomes de carbone et les N-alkylpolyalkylènepolyamines du groupe comprenant les N-alkyldiéthylènetriamines, les N-alkyldipropylènetriamines, les N-alkyltriéthylènetétramines, les N-alkyltétraéthylènepentamines et les N-alkyltétra-propylènepentamines,
- et R_3 choisi parmi les radicaux décyl, tétradécyl, hexadécyl, octadécyl et eicosyl.

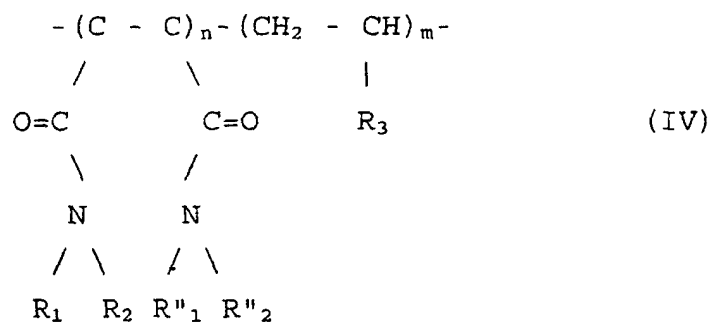
8. Combustible, carburant et/ou fioul selon l'une des revendications 1 à 5 **caractérisé en ce que** le copolymère est un composé de formule (IV) ci-après :



dans laquelle

- $-NR''_1R''_2$ est une alkylamine comprenant de 1 à 44 atomes de carbone,
- et R_3 choisi parmi les radicaux décyl, tétradécyl, hexadécyl, octadécyl et eicosyl.

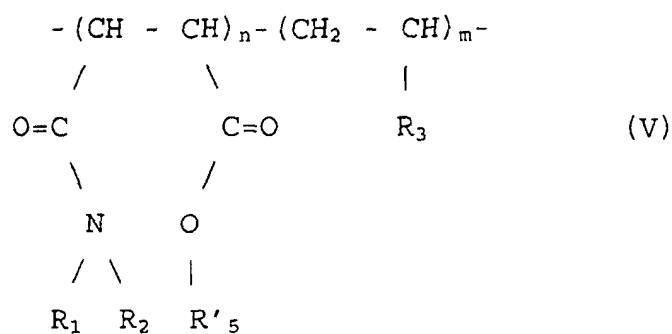
9. Combustible, carburant et/ou fioul selon l'une des revendications 1 à 5 **caractérisé en ce que** le copolymère est un composé de formule (IV) ci-après :



dans laquelle

- R''_1 et R''_2 identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyles de 12 à 18 atomes de carbone,
- et R_3 choisi parmi les radicaux décyl, tétradécyl, hexadécyl, octadécyl et eicosyl.

10. Combustible, carburant et/ou fioul selon l'une des revendications 1 à 5 **caractérisé en ce que** le copolymère est un composé de formule (V) ci-après :

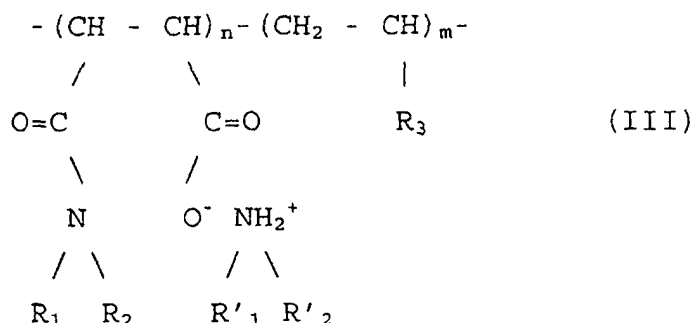


dans laquelle

- R'₅ est choisi parmi les radicaux alkyls comprenant de 6 à 18 atomes de carbone et les N-alkylpolyalkylène-polyamines de formule (II) du groupe comprenant les N-alkyldiéthylènetriamines, les N-alkyldipropylènetriamines, les N-alkyltriéthylènetétramines, les N-alkyltétraéthylène-pentamines et les N-alkyltétrapropylène-pentamines,
- et R₃ choisi parmi les radicaux décyl, tétradécyl, hexadécyl, octadécyl et eicosyl.

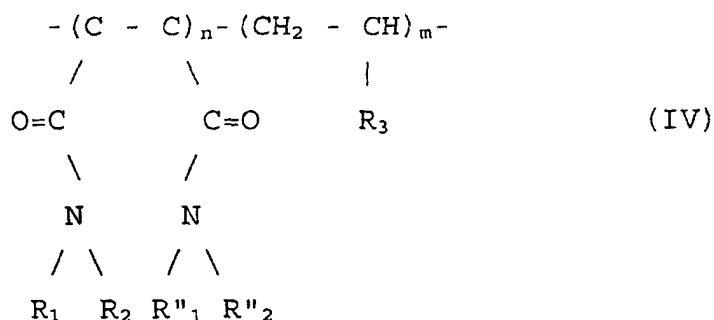
11. Combustible, carburant et/ou fioul selon l'une des revendications 1 à 10 **caractérisé en ce que** les alkylamines et les N-alkyl-polyalkylènepolyamines de formule (II) sont choisies dans le groupe comprenant la dibutylamine, la didodécylamine, la dioctadécylamine, la N-alkyléthylènediamines, N-alkylpropylènediamines, N-alkylbutylènediamines, les N-alkyldiéthylènetriamines, les N-alkyldipropylènetriamines, les N-alkyldibutylènetriamines, les N-alkyltriéthylène-tétramines, les N-alkyltripropylènetétramines, les N-alkyltributylènetétramines, les N-alkyltétraéthylène-pentamines, les N-alkyltétrapropylènepentamines et les N-alkyltributylènepentamines présentant un radical alkyle comprenant de 12 à 22 atomes de carbone, de préférence la N-dodécyldipropylènetriamine, la N-octadécyldipropylènetriamine, la N-octadécyldiéthylène-triamine et la N-docosyldiéthylènetriamine.

12. Combustible, carburant et/ou fioul selon la revendication 1, dans lequel l'additif est un composé de formule (III) ci-après :



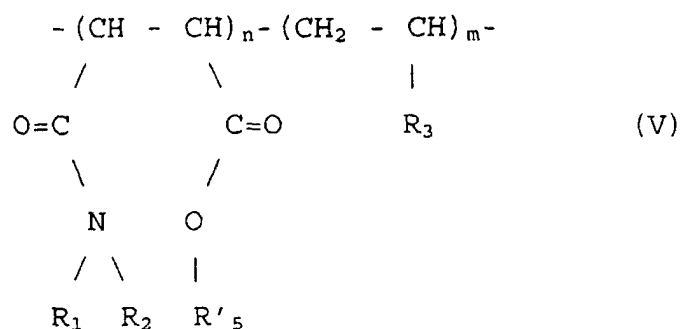
constitué d'un copolymère comprenant des motifs anhydride maléique et des motifs octadécène dans un rapport molaire 1/1, R₁, R₂, R'₁ et R'₂ étant identiques et correspondant à un radical dodécylamine.

13. Combustible, carburant et/ou fioul selon la revendication 1, dans lequel l'additif est un composé de formule (IV) ci-après :



constitué d'un copolymère comprenant des motifs anhydride maléique et des motifs octadécène dans un rapport molaire 1/1, R₁ et R''₁ étant un atome d'hydrogène, R₂ un radical butyl et R''₂ étant un radical dodécyl.

14. Combustible, carburant et/ou fioul selon la revendication 1, dans lequel l'additif est un composé de formule (V) ci-après :

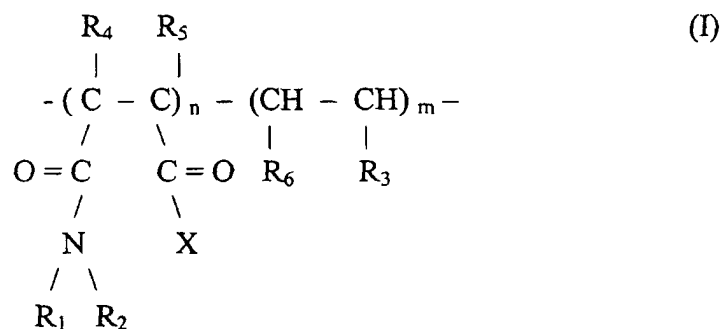


constitué d'un copolymère comprenant des motifs anhydride maléique et des motifs octadécène dans un rapport molaire 1/1, R_1 est un atome d'hydrogène, R_2 étant un radical éthylamine et R'_5 étant un radical hexadécyl.

15. Combustible, carburant et/ou fioul selon l'une des revendications 1 à 14 **caractérisé en ce qu'il** contient au moins un additif choisi parmi les additifs de filtrabilité et/ou d'écoulement, les additifs procétanes, les promoteurs catalytiques de combustion et de suie, les détergents, les additifs de lubrification, les additifs anti-usure, les additifs anti-mousse, les additifs anti-corrosion et d'autres additifs ou compositions d'additifs pour améliorer le point de trouble, la dispersion et la sédimentation des paraffines.

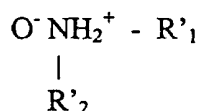
Claims

1. Combustible, fuel and/or fuel oil, containing a major part of a hydrocarbon base comprising petrols, middle distillates, synthetic fuels, animal or vegetable oils, esterified or not, and their mixtures, and a minor part, from 50 to 1000 ppm, of at least one multifunctional additive enabling fuels to be operable in cold conditions, this additive comprising copolymers of at least one dicarboxylic compound with at least one olefin, and whereon are grafted nitrogenous functions and/or esters of general formula (I) hereafter:

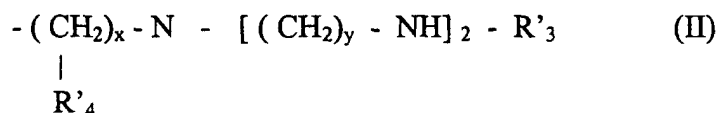


wherein: R_1 and R_2 , identical or different, are hydrogen or alkyl radicals containing from 1 to 20 carbon atoms, R_3 and R_6 , identical or different, are hydrogen or alkyl radicals containing from 1 to 30 carbon atoms, where R_3 is selected among alkyl groups containing from 12 to 30 carbon atoms when R_6 is hydrogen and vice versa, R_4 and R_5 , identical or different, correspond to hydrogen or an alkyl radical containing from 1 to 22 carbon atoms, with n and m whole numbers varying between 1 and 50, and X is selected among:

- i) amine salts of the type



wherein R'_1 and R'_2 , identical or different, are selected among alkyl groups containing from 1 to 18 carbon atoms, alkylamines containing from 1 to 18 carbon atoms, N-alkylpolyalkylene-amines of formula (II) hereafter:



wherein R'_3 and R'_4 , identical or different, are hydrogen or a linear or branched alkyl group containing from 1 to 22 carbon atoms, and x, y and z whole numbers, x varying between 1 and 6 and y and z varying between 0 and 6, and mono- and poly-hydroxylated amines and polyamines;

ii) esters $-\text{OR}'_5$, R'_5 selected among alkyl radicals containing from 1 to 30 carbon atoms and N-alkylpolyalkylene-polyamines of formula (II);

iii) alkylamines containing from 1 to 44 carbon atoms; N-alkylpolyalkylene-polyamines of formula (II); and

when R_6 is hydrogen the group $-\text{NR}''_1\text{R}''_2$ in which R''_1 and R''_2 , identical or different, are selected among alkylamines containing from 1 to 22 carbon atoms and N-alkylpolyalkylene-polyamines from the group comprising N-alkyldiethylene-triamines, N-alkyldipropylene-triamines, N-alkyltriethylene-tetramines, N-alkyltetraethylene-pentamines and N-alkyltetrapropylene-pentamines, or one of R''_1 and R''_2 is an alkyl group of 12 to 18 carbon atoms and the other is selected among alkylamines containing from 1 to 22 carbon atoms and N-alkylpolyalkylene-polyamines from the group comprising N-alkyldiethylene-triamines, N-alkyldipropylene-triamines, N-alkyltriethylene-tetramines, N-alkyltetraethylene-pentamines and N-alkyltetrapropylene-pentamines;

the copolymer of formula (I) containing from 45 to 65 mole % of at least one olefin unit and from 55 to 35 mole % of at least one dicarboxylic unit.

2. Combustible, fuel and/or fuel oil according to claim 1, **characterized in that** X is selected among:

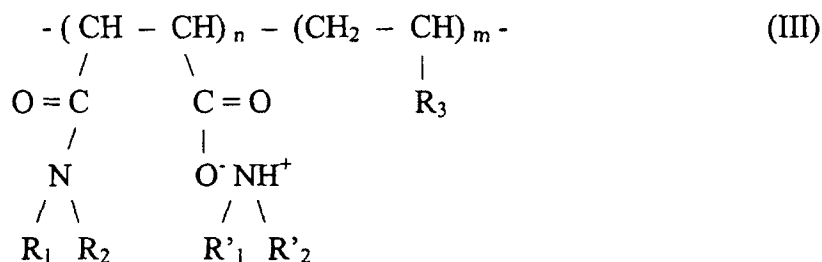
iii) alkylamines containing from 1 to 44 carbon atoms.

3. Combustible, fuel and/or fuel oil according to claim 1 or 2, **characterized in that** the dicarboxylic units are selected among anhydride type units selected in the group comprising maleic anhydride, citraconic anhydride and fumaric acid, and olefin units selected among linear or branched alkenyl units containing from 1 to 30 carbon atoms.

4. Combustible, fuel and/or fuel oil according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** the copolymer is selected among the maleic anhydride - octadecene, maleic anhydride - dodecene and maleic anhydride - hexadecene copolymers.

5. Combustible, fuel and/or fuel oil according to any of claims 1 to 4, **characterized in that** R_1 and R_2 are radicals selected among the group comprising dodecyl and octadecyl radicals and R_3 is selected among alkyl groups containing from 4 to 20 carbon atoms.

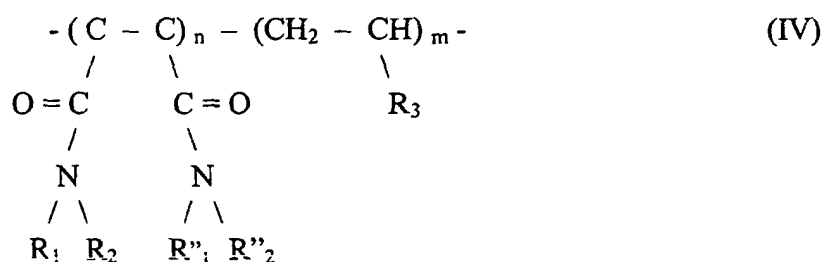
6. Combustible, fuel and/or fuel oil according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** the copolymer is a compound of formula (III) hereafter:



wherein:

- R'₁ and R'₂, identical or different, are selected among alkyl radicals containing from 12 to 18 carbon atoms, alkyl- and N-alkyl-polyalkylene-polyamines of formula (II) and hydroxylated amines from the group comprising diethanolamine, monoethanolamine, N-butylamine, N-decylethanolamine and N-dodecylethanolamine and their alkoxyated derivatives ;
- and R₃ is selected among decyl, tetradecyl, hexadecyl, octadecyl and eicosyl radicals.

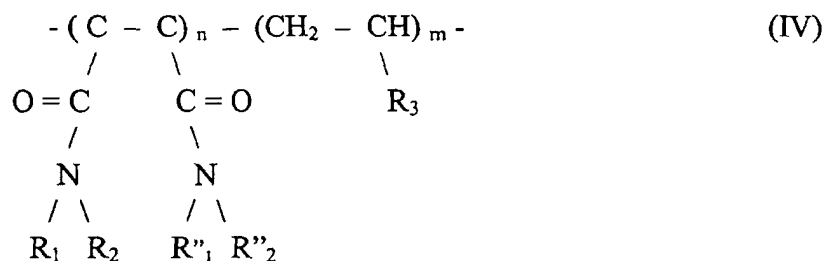
7. Combustible, fuel and/or fuel oil according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** the copolymer is a compound of formula (IV) hereafter:



wherein:

- R''₁ and R''₂, identical or different, are selected among alkyl radicals containing from 12 to 18 carbon atoms, alkylamines containing from 1 to 22 carbon atoms and N-alkylpolyalkylene-polyamines from the group comprising N-alkyldiethylene-triamines, N-alkyldipropylene-triamines, N-alkyltriethylene-tetramines, N-alkyltetraethylene-pentamines and N-alkyltetrapolypropylene-pentamines.
- and R₃ is selected among decyl, tetradecyl, hexadecyl, octadecyl and eicosyl radicals.

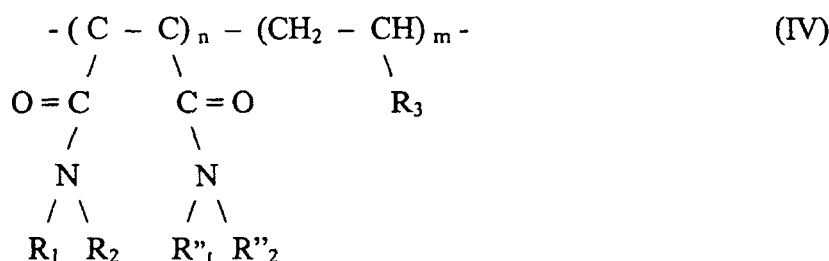
8. Combustible, fuel and/or fuel oil according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** the copolymer is a compound of formula (IV) hereafter:



wherein:

- $\text{-NR}''_1 \text{R}''_2$ is an alkylamine containing from 1 to 44 carbon atoms.
- and R_3 is selected among decyl, tetradecyl, hexadecyl, octadecyl and eicosyl radicals.

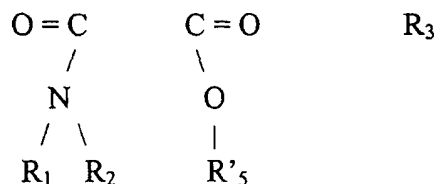
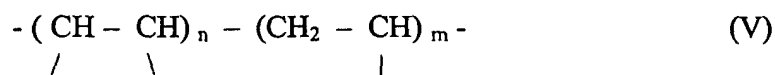
9. Combustible, fuel and/or fuel oil according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** the copolymer is a compound of formula (IV) hereafter:



wherein:

- R''_1 and R''_2 , identical or different, are selected among alkyl radicals with 12 to 18 carbon atoms.
- and R_3 is selected among decyl, tetradecyl, hexadecyl, octadecyl and eicosyl radicals.

10. Combustible, fuel and/or fuel oil according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** the copolymer is a compound of formula (V) hereafter:

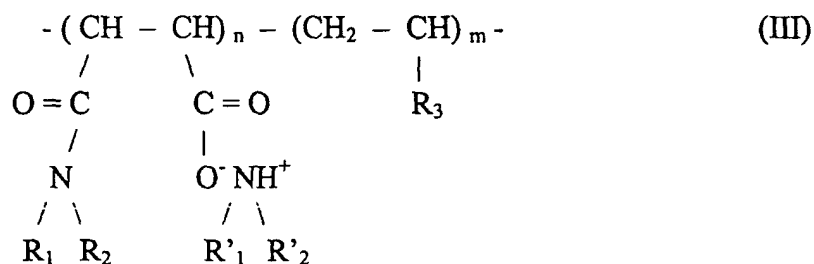


wherein:

- R'_5 is selected among alkyl radicals containing from 6 to 18 carbon atoms and N-alkylpolyalkylene-polyamines of formula (II) from the group comprising N-alkyldiethylene-triamines, N-alkyldipropylene-triamines, N-alkyltriethylene-tetramines, N-alkyltetraethylene-pentamines and N-alkyltetrapropylene-pentamines;
- and R_3 is selected among decyl, tetradecyl, hexadecyl, octadecyl and eicosyl radicals.

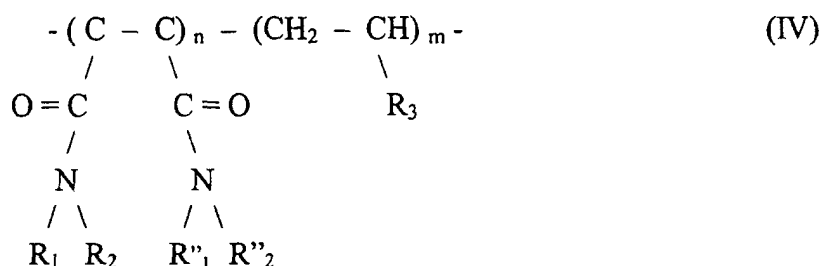
11. Combustible, fuel and/or fuel oil according to any of claims 1 to 10, **characterized in that** the alkylamines and the N-alkylpolyalkylene-polyamines of formula (II) are selected among the group comprising dibutylamine, didodecylamine, dioctadecylamine, N-alkylethylene-diamines, N-alkylpropylene-diamines, N-alkylbutylene-diamines, N-alkyldiethylene-triamines, N-alkyldipropylene-triamines, N-alkyldibutylene-triamines, N-alkyltriethylene-tetramines, N-alkyltripropylene-tetramines, N-alkyltributylene-tetramines, N-alkyltetraethylene-pentamines, N-alkyltetrapropylene-pentamines and N-alkyltributylene-pentamines with an alkyl radical containing from 12 to 22 carbon atoms, preferably N-dodecyldipropylene-triamine, N-octadecyldipropylene-triamine, N-octadecyldiethylene-triamine and N-docosyldiethylene-triamine.

12. Combustible, fuel and/or fuel oil according to claim 1, wherein the additive is a compound of formula (III) hereafter:



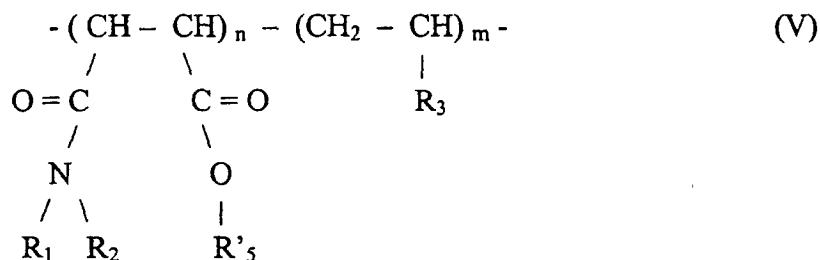
comprising a copolymer containing maleic anhydride units and octadecene units in a molar ratio of 1/1, wherein R_1 , R_2 , R'_1 and R'_2 are identical and correspond to a dodecylamine radical.

13. Combustible, fuel and/or fuel oil according to claim 1, **characterized in that** the additive is a compound of formula (IV) hereafter:



comprising a copolymer containing maleic anhydride units and octadecene units in a molar ratio of 1/1, wherein R_1 and R''_1 are hydrogen atoms, R_2 is a butyl radical and R''_2 is a dodecyl radical.

14. Combustible, fuel and/or fuel oil according to claim 1, wherein the additive is a compound of formula (V) hereafter:



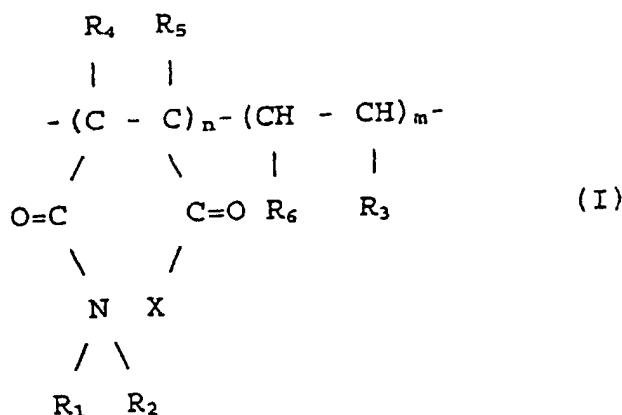
comprising a copolymer containing maleic anhydride units and octadecene units in a molar ratio of 1/1, wherein R_1 is a hydrogen atom, R_2 is an ethylamine radical and R'_5 is a hexadecyl radical.

15. Combustible, fuel and/or fuel oil according to any of claims 1 to 14, **characterized in that** it contains at least one additive selected among filterability and/or flow additives, cetane number improvement additives, catalytic combustion and soot promoters, detergents, lubricating additives, anti-wear additives, anti-foaming additives, anti-corrosion additives and other additives or additive compositions for improving the cloud point, the dispersion and the sedimentation of paraffins.

Patentansprüche

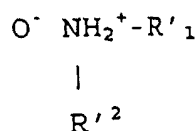
1. Brennstoff, Kraftstoff und/oder Heizöl, enthaltend einen größeren Teil eines Kohlenwasserstoff-Grundstoffs, bestehend aus den Benzin, den Mitteldestillaten, den Synthesekraftstoffen, den tierischen oder pflanzlichen Ölen,

verestert oder unverestert, und ihren Gemischen, und einen kleineren Teil von 50 bis 1000 ppm mindestens eines Mehrzweckzusatzes für die Kältefunktionsfähigkeit der Brennstoffe, wobei der Zusatz besteht aus Copolymeren mindestens einer Dicarboxyl-Verbindung mit mindestens einem Olefin, und worauf Stickstofffunktionen und/oder Esterfunktionen aufgepfropft sind, der nachfolgenden allgemeinen Formel (I):

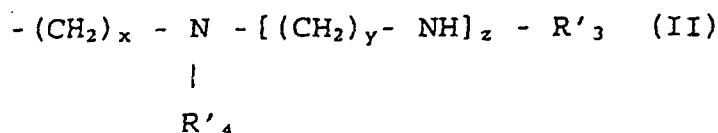


in der R_1 und R_2 , die gleich oder verschieden sind, Alkylreste sind, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen, R_3 und R_6 , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff oder Alkylreste, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen, sind, wobei R_3 unter den Alkylgruppen, die 12 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen, ausgewählt ist, wenn R_6 Wasserstoff ist und umgekehrt, R_4 und R_5 , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff oder einem Alkylrest, der 1 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist, entsprechen, n und m ganzen Zahlen, die von 1 bis 50 variieren, entsprechen, X ausgewählt ist aus:

i) den Amin-Salzen des Typs



worin R'_1 und R'_2 , die gleich oder verschieden sind, ausgewählt sind aus den Alkylgruppen, die 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen, den Alkylaminen, die 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen, und den N-Alkylpolyalkylen-aminen der Formel (II)



wobei R'_3 und R'_4 , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe, die 1 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist, sind, und x , y und z ganze Zahlen sind, wobei x von 1 bis 6 und y und z von 0 bis 6 variieren, und den monohydroxylierten und polyhydroxylierten Aminen und Polyaminen;

ii) den Estern $-OR'_5$, wobei R'_5 ausgewählt ist aus den Alkylresten, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen, und den N-Alkylpolyalkylenpolyaminen der Formel (II);

iii) den Alkylaminen, die 1 bis 44 Kohlenstoffatome aufweisen; den N-Alkylpolyalkylenpolyaminen der Formel (II); und wenn R_6 Wasserstoff ist und R_3 ausgewählt ist aus den Decyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-

und Eicosyl-Resten, X die Gruppe $-NR''_1R''_2$ ist, in der R''_1 und R''_2 , die gleich oder verschieden sind, ausgewählt sind aus den Alkylaminen, die 1 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen, und den N-Alkylpolyalkylenpolyaminen der Gruppe, die die N-Alkyldiethylentriamine, die N-Alkyldipropylentriamine, die N-Alkyltriethylentetramine, die N-Alkyltetraethylenpentamine und die N-Alkyltetrapropylenpentamine aufweist, oder auch von R''_1 und R''_2 das eine eine Alkylgruppe von 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und das andere ausgewählt ist aus den Alkylaminen, die 1 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen, und den N-Alkylpolyalkylen-polyaminen der Gruppe, die die N-Alkyldiethylentriamine, die N-Alkyldipropylentriamine, die N-Alkyltriethylentetramine, die N-Alkyltetraethylenpentamine und die N-Alkyltetrapropylenpentamine aufweist;

wobei das Copolymer der Formel (I) 45 bis 65 mol-% mindestens einer Olefin-Einheit und 55 bis 35 mol-% mindestens einer Dicarboxyl-Einheit enthält.

2. Brennstoff, Kraftstoff und/oder Heizöl nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** X ausgewählt ist aus:

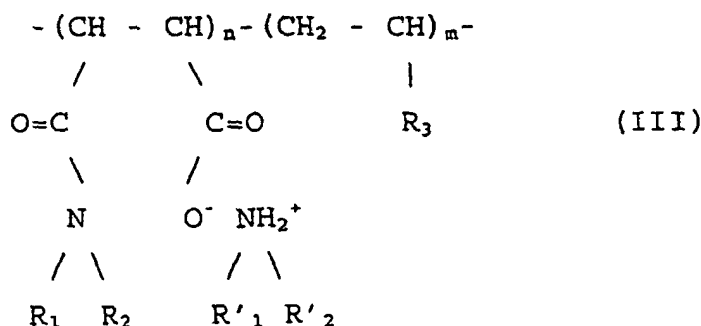
iii) den Alkylaminen, die 1 bis 44 Kohlenstoffatome aufweisen.

3. Brennstoff, Kraftstoff und/oder Heizöl nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicarboxyl-Einheiten ausgewählt sind aus den Einheiten vom Anhydrid-Typ, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die besteht aus Maleinanhydrid, Citraconanhydrid und Fumarsäure, und die Olefin-Einheiten ausgewählt sind aus den linearen oder verzweigten Alkenyl-Einheiten, die 1 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen.

4. Brennstoff, Kraftstoff und/oder Heizöl nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer ausgewählt ist aus den Maleinanhydrid-octadecen-, Maleinanhydrid-dodecen- und Maleinanhydrid-hexadecen-Polymeren.

5. Brennstoff, Kraftstoff und/oder Heizöl nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** R_1 und R_2 Reste sind, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die besteht aus den Dodecyl- und Octadecyl-Resten, und R_3 ausgewählt ist aus den Alkylgruppen, die 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen.

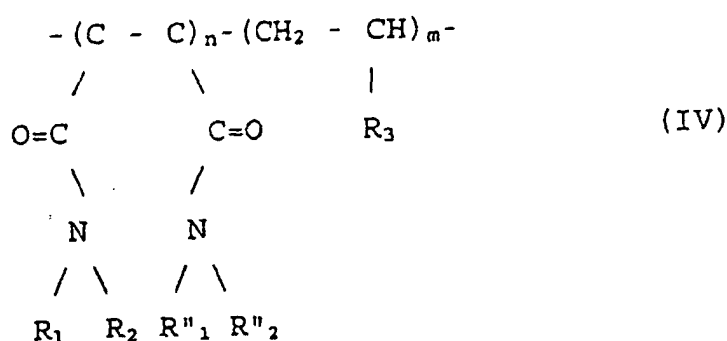
6. Brennstoff, Kraftstoff und/oder Heizöl nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer eine Verbindung der nachfolgenden Formel (III) ist:



in der

- R'_1 und R'_2 , die gleich oder verschieden sind, ausgewählt sind aus den Alkylresten mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, den Alkyl- und den N-Alkylpolyalkylenpolyaminen der Formel (II) und den hydroxylierten Aminen der Gruppe, die Diethanolamin, Monoethanolamin, N-Butylamin, N-Decylethanolamin und N-Dodecylethanolamin aufweist, und ihren alcoxylierten Derivaten,
- und R_3 ausgewählt ist aus den Decyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl- und Eicosyl-Resten.

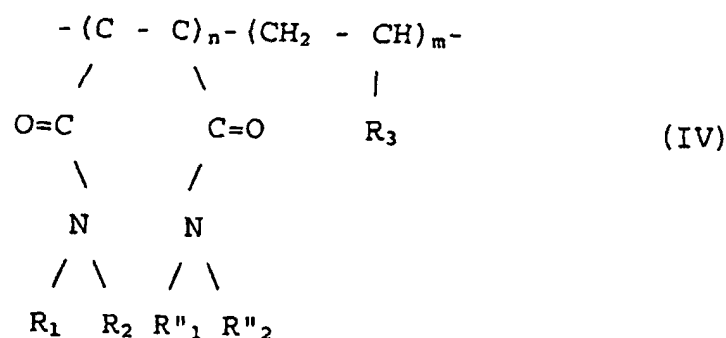
7. Brennstoff, Kraftstoff und/oder Heizöl nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer eine Verbindung der nachfolgenden Formel (IV) ist:



in der

- R''_1 und R''_2 , die gleich oder verschieden sind, ausgewählt sind aus den Alkylresten mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, den Alkylaminen, die 1 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen, und den N-Alkylpolyalkylenpolyaminen der Gruppe, die die N-Alkyldiethylentriamine, die N-Alkyldipropylentriamine, die N-Alkytriethylentetramine, die N-Alkyltetraethylenpentamine und die N-Alkyltetrapropylenpentamine aufweist,
- und R_3 ausgewählt ist aus den Decyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl- und Eicosyl-Resten.

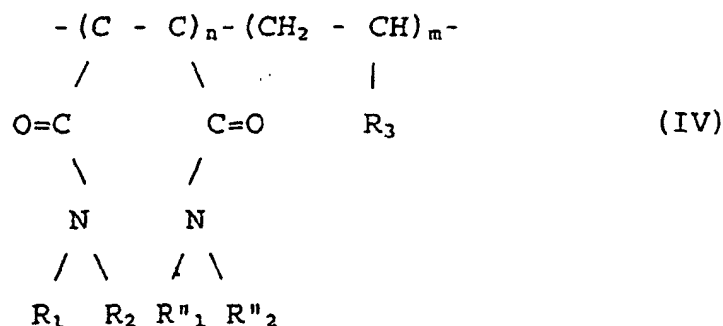
8. Brennstoff, Kraftstoff und/oder Heizöl nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer eine Verbindung der nachfolgenden Formel (IV) ist:



in der

- $-\text{NR}''_1\text{R}''_2$ ein Alkylamin ist, das 1 bis 44 Kohlenstoffatome aufweist,
- und R_3 ausgewählt ist aus den Decyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl- und Eicosyl-Resten.

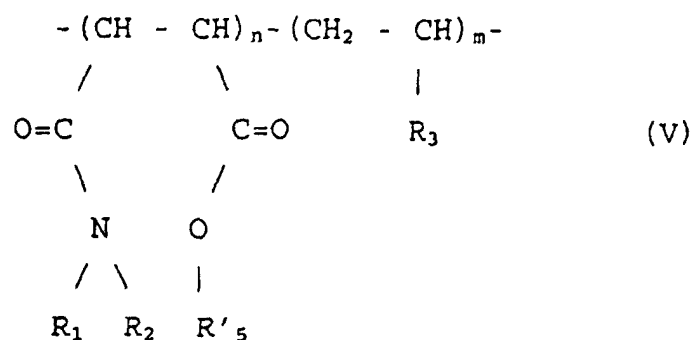
9. Brennstoff, Kraftstoff und/oder Heizöl nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer eine Verbindung der nachfolgenden Formel (IV) ist:



in der

- R''_1 und R''_2 , die gleich oder verschieden sind, ausgewählt sind aus den Alkylresten mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- und R_3 ausgewählt ist aus den Decyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl- und Eicosyl-Resten.

10. Brennstoff, Kraftstoff und/oder Heizöl nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Copolymer eine Verbindung der nachfolgenden Formel (V) ist:



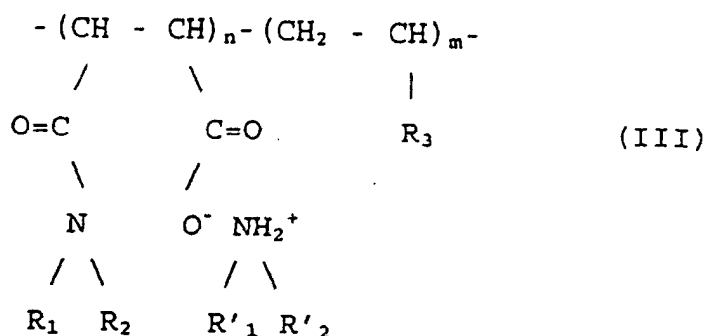
in der

- R'_5 ausgewählt ist aus den Alkylresten, die 6 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen, und den N-Alkylpolyalkylenpolyaminen der Formel (II) der Gruppe, die die N-Alkyldiethylentriamine, die N-Alkyldipropylentriamine, die N-Alkyltriethylentetramine, die N-Alkyltetraethylenpentamine, und die N-Alkyltetrapropylenpentamine aufweist,
- und R_3 ausgewählt ist aus den Decyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl- und Eicosyl-Resten.

11. Brennstoff, Kraftstoff und/oder Heizöl nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Alkylamine und die N-Alkyl-polyalkylenpolyamine der Formel (II) ausgewählt sind aus der Gruppe, die Dibutylamin, Didodecylamin, Dioctadecylamin, N-Alkylethylendiamine, N-Alkylpropylendiamine, N-Alkylbutylendiamine, die N-Alkyldiethylentriamine, die N-Alkyldipropylentriamine, die N-Alkyldibutylentriamine, die N-Alkyltriethylentetramine, die N-Alkyltripropylentetramine, die N-Alkyltributylentetramine, die N-Alkyltetraethylenpentamine, die N-Alkyltetrapropylenpentamine und die N-Alkyltributylpentamine, die einen Alkylrest, der 12 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist, besitzen, bevorzugt das N-Dodecyldipropylentriamin, das N-Octadecyldipropylentriamin, das N-Octadecyldiethylentriamin und das N-Docosyldiethylentriamin, aufweist.

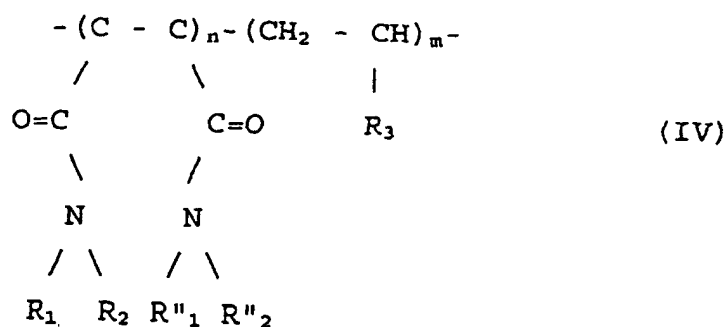
12. Brennstoff, Kraftstoff und/oder Heizöl nach Anspruch 1, in dem der Zusatz eine Verbindung der nachfolgenden

Formel (III) ist:



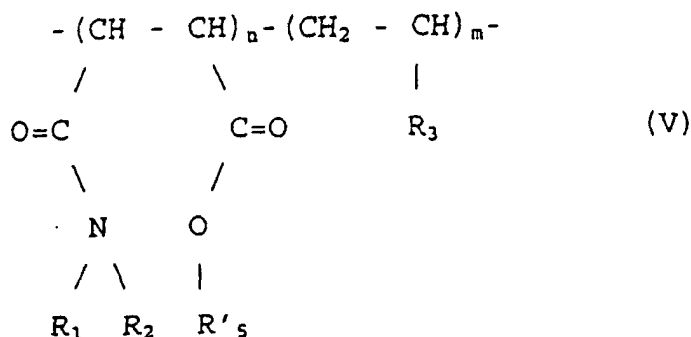
bestehend aus einem Copolymer, das Maleinanhydrid-Einheiten und Octadecen-Einheiten in einem Molverhältnis von 1/1 aufweist, wobei R_1 , R_2 , R'_1 und R'_2 gleich sind und einem Dodecylamin-Rest entsprechen.

13. Brennstoff, Kraftstoff und/oder Heizöl nach Anspruch 1, in dem der Zusatz eine Verbindung der nachfolgenden Formel (IV) ist:



bestehend aus einem Copolymer, das Maleinanhydrid-Einheiten und Octadecen-Einheiten in einem Molverhältnis von 1/1 aufweist, wobei R_1 und R''_1 Wasserstoffatome sind, R_2 ein Butylrest und R''_2 ein Dodecylrest ist.

14. Brennstoff, Kraftstoff und/oder Heizöl nach Anspruch 1, in dem der Zusatz eine Verbindung der nachfolgenden Formel (V) ist:



bestehend aus einem Copolymer, das Maleinanhydrid-Einheiten und Octadecen-Einheiten in einem Molverhältnis von 1/1 aufweist, wobei R_1 ein Wasserstoffatom ist, R_2 ein Ethylamin-Rest ist und R'_5 ein Hexadecyl-Rest ist.

15. Brennstoff, Kraftstoff und/oder Heizöl nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** er (es) mindestens einen Zusatz enthält, der ausgewählt ist aus den Zusätzen zur Verbesserung der Filtrierbarkeit und/oder des Fließverhaltens, den Zusätzen zur Verbesserung der Cetan-Zahl, den katalytischen Promotoren zur Verbesserung der Verbrennung und des Rußes, den Detergenzien, den Gleitmittel-Zusätzen, den Verschleißschutz-Zusätzen, den Schaumdämpfungs-Zusätzen, den Korrosionsschutz-Zusätzen und anderen Zusätzen oder Zusatz-Zusammensetzungen zur Verbesserung des Trübungspunkts, der Dispersion und der Sedimentation der Paraffine.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55