

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 février 2014 (27.02.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/029770 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C10L 1/19 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/067311
- (22) Date de dépôt international :
20 août 2013 (20.08.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
FR1257939 22 août 2012 (22.08.2012) FR
- (71) Déposant : TOTAL MARKETING SERVICES
[FR/FR]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeur : DUBOIS, Thomas; 56 rue Jeanne d'Arc, F-69003 Lyon (FR).
- (74) Mandataire : HIRSCH & ASSOCIES (Groupement
161); 58, Avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

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

Publiée :

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

(54) Title : ADDITIVES THAT IMPROVE THE WEAR RESISTANCE AND LACQUERING RESISTANCE OF DIESEL OR BIODIESEL FUELS

(54) Titre : ADDITIFS AMELIORANT LA RESISTANCE A L'USURE ET AU LACQUERING DE CARBURANTS DE TYPE GAZOLE OU BIOGAZOLE

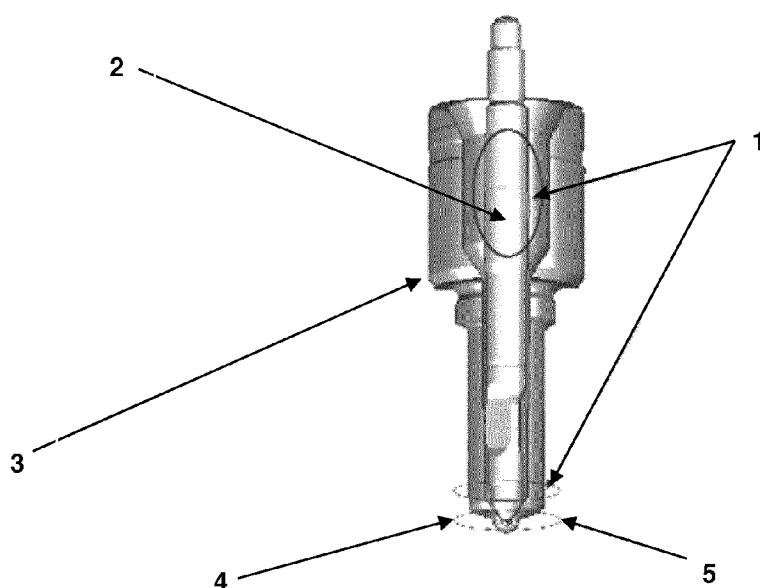


Figure 1

(57) Abstract : The present invention relates to novel anti-lacquering additives for diesel or biodiesel fuels which have a sulphur content of less than or equal to 500 ppm by weight. These novel additives also improve the lacquering resistance of superior quality diesel or biodiesel fuels which have a sulphur content of less than or equal to 500 ppm by weight.

(57) Abrégé : La présente invention concerne de nouveaux additifs anti-lacquering pour carburants de type gazole ou biogazole ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 500 ppm massiques. Ces nouveaux additifs améliorent également la résistance au lacquering des carburants de type gazole ou biogazole ayant une teneur en soufre inférieure ou égale à 500 ppm massiques de qualité supérieure.

WO 2014/029770 A1

ADDITIFS AMELIORANT LA RESISTANCE A L'USURE ET AU LACQUERING DE CARBURANTS DE TYPE GAZOLE OU BIOGAZOLE

La présente invention a pour objet des additifs permettant de limiter la
5 formation de savons et/ou de vernis dans les parties internes des systèmes
d'injection des moteurs pour carburants de type (bio)gazole, c'est à dire
notamment d'augmenter leur résistance au lacquering.

Le gazole ou Diesel (en anglais *gas-oil*, ou encore *gasoil*) est un carburant
pour moteur Diesel (moteur à compression) comprenant des distillats moyens de
10 température d'ébullition comprise entre 100 et 500 °C.

Un gazole peut être constitué par un mélange de distillats moyens
d'origine fossile et de biocarburants.

Par biocarburant, on entend des carburants obtenus à partir de matière
organique (biomasse), par opposition aux carburants issus de ressources fossiles.
15 On peut citer, à titre d'exemple de biocarburants connus, les biogazoles (ou encore
appelés biodiesel) et les alcools.

Le biodiesel ou biogazole est une alternative au carburant pour moteur
Diesel classique. Ce biocarburant est obtenu à partir d'huile végétale ou animale (y
compris huiles de cuisson usagées) transformée par un procédé chimique appelé
20 transestérification faisant réagir cette huile avec un alcool afin d'obtenir des esters
d'acide gras. Avec le méthanol et l'éthanol on obtient respectivement des esters
méthyliques d'acides gras (EMAG) et des esters éthyliques d'acides gras (EEAG).

Les mélanges de distillats moyens d'origine fossile et de biogazole sont
désignés pas la lettre "B" suivie par un nombre indiquant le pourcentage de
25 biogazole contenu dans le gazole. Ainsi, un B99 contient 99% de biogazole et 1%
de distillats moyens d'origine fossile, le B20, 20% de biogazole et 80% de distillats
moyens d'origine fossile etc...

On distingue donc les carburants gazoles de type B0 qui ne contiennent
pas de composés oxygénés des carburants biogazoles de type Bx qui contiennent
30 x% (v/v) d'esters d'huiles végétales ou d'acides gras, le plus souvent esters

méthyliques (EMHV ou EMAG). Lorsque le biogazole est utilisé seul dans les moteurs, on désigne le carburant par le terme B100.

Dans la suite de la présente demande, nous utiliserons le terme (bio)gazole pour identifier les carburants de type B0 ou Bx pour moteur Diesel
5 (moteur à compression).

La teneur en soufre des carburants de type (bio)gazole a fait l'objet d'une réduction très importante dans de nombreux pays pour des raisons d'environnement, notamment pour réduire les émissions de SO₂. Par exemple, en Europe, la teneur maximale en soufre des carburants de type gazole routier est
10 actuellement de 10 ppm massiques.

Les procédés de préparation des bases carburants gazole ou diesel à basse teneur en soufre, par exemple les procédés d'hydrotraitement outre le fait de réduire la teneur en soufre, réduisent également la teneur de ces bases carburants gazole pour moteur Diesel en composés aromatiques polycycliques et
15 en composés polaires. Or, il est connu que les carburants gazole ou Diesel à basse (inférieure à 100 ppm) voire très basse teneur en soufre possèdent une aptitude réduite à lubrifier le système d'injection du moteur, ce qui fait que par exemple la pompe d'injection de carburant du moteur peut tomber en panne de manière précoce pendant la durée de vie du moteur, la panne se produisant par
20 exemple dans des systèmes d'injection de carburant sous haute pression, tels que des distributeurs rotatifs sous haute pression, des pompes en ligne, des pompes combinées, avec des injecteurs.

Pour compenser la perte de composés assurant le caractère lubrifiant de ces carburants, de nombreux additifs de lubrification et/ou anti-usure et/ou
25 modificateur de frottement ont été introduits dans les carburants commercialisés. Leurs caractéristiques sont largement décrites dans les brevets EP 915944, EP 839174 et EP680506.

On sait que les carburants Diesel commercialisés doivent respecter des spécifications nationales ou supranationales (par exemple la norme EN 590 pour
30 les carburants diesel dans l'UE). Pour les carburants commerciaux, il n'existe aucune obligation légale concernant l'incorporation d'additifs dits de performance

(composés chimiques incorporés dans les carburants pour en améliorer les propriétés, par exemple des additifs détergents, des additifs réducteurs de frottement, des additifs anticorrosion, des additifs anti-mousse, des additifs améliorant la tenue à froid) ; les compagnies pétrolières et les distributeurs sont
5 libres d'ajouter ou non des additifs à leurs carburants. Du point de vue commercial, dans le domaine de la distribution des carburants, on distingue les carburants « standard ou d'entrée de gamme », pas ou peu additivés, des carburants de qualité supérieure dans lesquels sont incorporés un ou plusieurs additifs pour en améliorer les performances (au-delà des performances réglementaires).

10 Au sens de la présente invention, on entend par carburant de qualité supérieure de type gazole ou biogazole tout carburant gazole ou biogazole additivé avec au moins 50 ppm massiques d'additifs réducteur(s) de dépôts et/ou détergents et/ou dispersant(s).

15 FIGURES

- la figure 1 est une photographie d'un injecteur de moteur Diesel à injection directe haute pression

- la figure 2 est une photographie d'une aiguille d'un injecteur de moteur Diesel à injection directe, encrassée par dépôt de type savon et/ou vernis (en
20 anglais « lacquering »)

- la figure 3 est une photographie d'une buse d'un injecteur de moteur Diesel à injection indirecte, encrassée par dépôt de type cokage (en anglais « coking »)

- la figure 4 est une photographie d'une aiguille d'un injecteur de moteur Diesel à injection directe, encrassée par dépôt de type savon et/ou vernis (en
25 anglais « lacquering »)

Comme représenté aux figures 1 et 2, on a constaté que lors de l'utilisation de certains carburants (bio)gazole de qualité supérieure, des dépôts 1 apparaissaient sur les aiguilles 2 d'injecteur 3 des systèmes d'injection de moteurs
30 Diesel, notamment ceux de type Euro 3 à Euro 6. Ainsi, l'utilisation d'additifs anti-usure et/ ou modificateur de frottement et/ ou anti-dépôts de type cokage ont

parfois présenté une résistance au lacquering non satisfaisante, voire très insuffisante. Ceci se traduit par la formation de dépôt 1 généralement couvert par le terme anglais de lacquering qui sera utilisé dans tout ce qui suit ou sous l'acronyme anglais IDID (Internal Diesel Injector Deposits).

5 Au sens de la présente invention, le phénomène de lacquering ne concerne pas les dépôts qui sont présents à l'extérieur du système d'injection 5 ou 5' (figure 1 et 3) et qui sont liés à du cokage (« coking » en anglais) à l'origine de l'encrassement et du bouchage partiel ou total des buses d'injection 4 ou 4' (« nozzle coking » ou « fouling » en anglais).

10 Le lacquering et le cokage sont deux phénomènes bien distincts tant par :
 - les causes de ces dépôts,
 - les conditions d'apparition de ces dépôts et,
 - le lieu où se produisent ces dépôts.

15 Le cokage est un phénomène qui apparait uniquement en aval d'un système d'injection Diesel.

 Comme représenté à la figure 3, les dépôts 5' formés se caractérisent en ce qu'ils sont constitués par pyrolyse des hydrocarbures entrant dans la chambre à combustion et ont l'aspect de dépôts charbonneux. Dans le cas des motorisations Diesel à injection directe haute pression, il a été constaté que la tendance au
20 cokage est nettement moins marquée. Ce cokage est simulé classiquement par l'essai moteur standard CEC F098-08 DW10B, en particulier lorsque le carburant testé est contaminé par du zinc métallique.

 Dans le cas des moteurs à injection indirecte, l'injection du carburant ne se fait pas directement dans la chambre de combustion comme pour les moteurs à
25 injection directe. Comme décrit par exemple dans le document US4604102, il existe une pré-chambre avant la chambre de combustion dans laquelle s'effectue l'injection du carburant. La pression et la température dans une pré-chambre sont inférieures à celles d'une chambre à combustion de moteurs à injection directe.

 Dans ces conditions, la pyrolyse du carburant produit des particules
30 charbonneuses qui se déposent à la surface des buses 4' des injecteurs (« throttling diesel nozzle en anglais ») et bouchent les orifices 6 des buses 4'

(figure 3). Seules les surfaces de la buse 4' exposées aux gaz de combustion présentent un risque de dépôt de charbon (cokage). En termes de performance, le phénomène de coking induit une perte de puissance moteur.

5 Le lacquering est un phénomène qui apparait uniquement dans les moteurs Diesel à injection directe et ne se produit qu'en amont de la chambre à combustion i.e. dans le système d'injection.

10 Comme représenté aux figures 1 et 2, les injecteurs 3 de moteurs Diesel à injection directe comprennent une aiguille 2 dont la levée permet de contrôler précisément la quantité de carburant injectée à haute pression directement dans la chambre à combustion.

15 Le lacquering induit l'apparition de dépôts 1 qui apparaissent spécifiquement au niveau des aiguilles 2 des injecteurs 3 (figures 1 et 2). Le phénomène de lacquering est lié à la formation de savon et/ou de vernis dans les parties internes des systèmes d'injection des moteurs pour carburants de type (bio) gazole. Le dépôt lacquering 1 peut être localisé sur l'extrémité 4 des aiguilles 2 d'injecteurs 3, à la fois sur la tête et sur le corps des aiguilles 2 du système d'injection du carburant mais aussi dans tout le système de commande de la levée d'aiguilles (clapets non représentés) du système d'injection. Ce phénomène est particulièrement notable pour les moteurs utilisant des carburants (bio)gazole de qualité supérieure. Lorsque ces dépôts sont
20 présents en quantité importante, la mobilité de l'aiguille 2 de l'injecteur 3 encrassée par ces dépôts 1 est compromise. Ce phénomène de lacquering peut, à terme, générer une perte de débit de carburant injecté et donc une perte de puissance du moteur.

25 En outre, contrairement au cokage, le lacquering peut également provoquer une augmentation du bruit du moteur et parfois des problèmes de démarrage. En effet, les parties des aiguilles 2 encrassées par les dépôts de savon et/ou de vernis 1 peuvent coller aux parois internes de l'injecteur 3. Les aiguilles 2 sont alors bloquées et le carburant ne passe plus.

On distingue en général 2 types de dépôts de type lacquering :

- 30 1. des dépôts plutôt blanchâtres et pulvérulents ; par analyse, on constate que ces dépôts consistent essentiellement en des savons de sodium (carboxylates de sodium, par exemple) et/ou de calcium (dépôts de type 1) ;
2. des dépôts organiques assimilables à des vernis colorés localisés sur le corps de l'aiguille (dépôts de type 2)

Pour ce qui concerne les dépôts de type 1, les sources de sodium dans les carburants biogazole de type Bx peuvent être multiples :

- les catalyseurs de transestérification des huiles végétales pour la production des esters de type esters (m)éthyliques d'acides gras tel que le méthanoate de sodium ;
- le sodium peut aussi provenir des inhibiteurs de corrosion utilisés pour le transport de produits pétroliers dans certains pipes, tel que le nitrite de sodium ;
- enfin des pollutions exogènes accidentelles, via l'eau ou l'air par exemple, peuvent contribuer à introduire du sodium dans les carburants (le sodium étant un élément très répandu).

Les sources possibles d'acides dans les carburants de type Bx peuvent être multiples, par exemple :

- les acides résiduels des biocarburants (voir la norme EN14214 qui fixe un taux maximal d'acides autorisé)
- les inhibiteurs de corrosion utilisés pour le transport de produits pétroliers dans certains pipes tels que le DDSA (anhydride dodécénylsuccinique) ou le HDSA (anhydride hexadécénylsuccinique) ou certains de leurs dérivés fonctionnels tels que les acides.

Pour ce qui concerne les dépôts organiques de type 2, certaines publications précisent qu'ils peuvent notamment provenir de réactions entre des réducteurs de dépôts/dispersants utilisés pour prévenir le cokage (par exemple les détergents de type PIBSI dérivés des polyamines) et les acides (qui seraient présents entre autres en tant qu'impuretés des esters d'acides gras du biogazole).

Dans la publication SAE 880493, *Reduced Injection Needle Mobility Caused by Lacquer Deposits from Sunflower Oil*, les auteurs M Ziejewski et HJ Goettler décrivent le phénomène de lacquering et ses conséquences néfastes pour le fonctionnement de moteurs fonctionnant avec des huiles de tournesol comme carburant.

Dans la publication SAE 2008-01-0926, *Investigation into the Formation and Prevention of Internal Diesel Injector Deposits*, les auteurs J Ullmann, M Geduldig, H Stutzenberger (Robert Bosch GmbH) et R Caprotti, G Balfour (Infineum) décrivent aussi les réactions entre les acides et les réducteurs de dépôts/dispersants pour expliquer les dépôts de type 2.

Par ailleurs, dans la publication SAE International, 2010-01-2242, *Internal Injector Deposits in High-Pressure Common Rail Diesel Engines*, les auteurs S. Schwab, J. Bennett, S. Dell, JGalante-Fox, AKulinowski et Keith T. Miller expliquent que les parties internes des injecteurs sont généralement recouvertes par un dépôt légèrement coloré et visible à l'œil nu. Leurs analyses ont permis de déterminer qu'il s'agissait majoritairement de sels de sodium d'acides alkényl- (hexadécényl- ou dodécényl-)-succiniques ; le sodium provenant de desséchants, d'eau caustique utilisée en raffinerie, d'eau de fonds de bacs ou d'eau de mer, et les diacides succiniques étant utilisés comme inhibiteurs de corrosion ou présents dans les paquets multifonctionnels d'additifs. Une fois formés, ces sels sont insolubles dans les carburants Diesel à basse teneur en soufre, et comme ils existent sous forme de fines particules, ils passent au travers des filtres gazole et viennent se déposer à l'intérieur des injecteurs. Dans cette publication, le développement d'un essai moteur est décrit et permet de reproduire les dépôts. La publication insiste sur le fait que seuls les diacides génèrent des dépôts, contrairement aux monoacides carboxyliques ou aux esters neutres des acides organiques.

Dans la publication SAE International, 2010-01-2250, *Deposit Control in Modern Diesel Fuel Injection System*, les auteurs, R.Caprotti, N. Bhatti and G. Balfour, étudient aussi le même type de dépôts internes dans les injecteurs et affirment que l'apparition de dépôts n'est pas liée spécifiquement à un type de carburant (B0 ou contenant des EMAG(Bx)) ni à un type de véhicules (véhicules légers ou poids lourds) équipés de motorisations modernes (common rail). Ils montrent la performance d'un nouveau réducteur de dépôts/dispersant, efficace sur tous types de dépôts (coking et lacquering).

La présente invention propose des additifs aux effets préventifs et curatifs, permettant de limiter le dépôt de savon et/ou de vernis dans les parties internes des systèmes d'injection, c'est-à-dire d'améliorer la résistance au phénomène de lacquering des moteurs utilisant des carburants de type (bio) gazole et/ou (bio) Diesel, de qualité supérieure, dont le taux de soufre est inférieur ou égal à 500ppm massique, et qui comprennent au moins 50 ppm massiques de réducteur(s) de dépôts et/ou détergents et/ou dispersant(s). Ces additifs empêchent donc que ces dépôts se forment (préventifs), et permettent quand ils sont formés de les retirer en rendant les injecteurs plus propres (curatifs).

Ces problèmes de résistance au lacquering de carburants de type (bio)gazole sont résolus par l'utilisation d'au moins un additif qui comprend au moins 50 % en masse d'ester(s) partiels de polyols, lesdits esters de polyols comprenant x motifs esters, y motifs hydroxylés et z motifs éther, x, y et z étant des nombres entiers tels que x varie de 1 à 10, y varie de 1 à 10, et z varie de 0 à 6, de préférence x varie de 1 à 10, y varie de 3 à 10, et z varie de 0 à 6.

La synthèse d'esters partiels de polyols est connue en soi ; ils peuvent par exemple être préparés par estérification d'acide(s) gras et de polyols linéaires et/ou ramifiés comprenant éventuellement des (hétéro)cycles de 5 à 6 atomes supportant des fonctions hydroxyles. Le et/ou les produit(s) issu(s) de cette réaction d'estérification comprend une répartition en motifs esters, motifs hydroxylés et motifs éthers tel que x varie de 1 à 4, y varie de 1 à 7 et z varie de 1 à 3. Généralement ce type de synthèse conduit à un mélange de mono-, di-, tri- et éventuellement de tétra-esters ainsi que de faibles quantités d'acide(s) gras et de polyols qui n'ont pas réagi.

Selon un mode de réalisation, les esters de polyols sont obtenus par estérification d'acide(s) gras et de polyols linéaires et/ou ramifiés comprenant éventuellement des hétérocycles de 4 à 5 atomes de carbone et un atome d'oxygène, supportant des fonctions hydroxyles.

Dans le cadre de la présente invention, on choisira les polyols parmi les polyols linéaires comprenant plus de trois fonctions hydroxyles et les polyols comprenant au moins un (hétéro)cycle de 5 ou 6 atomes, de préférence des hétérocycles de 4 à 5 atomes de carbone et un atome d'oxygène, éventuellement

substitué par des groupements hydroxyles, ces polyols pouvant être pris seuls ou en mélange.

Dans la suite de la présente discussion, ces polyols seront référencés R dans les formulations citées ci-après.

5 Parmi les polyols R, les polyols à chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiées comprennent au moins quatre motifs représentés dans la formule (I) ci-après :



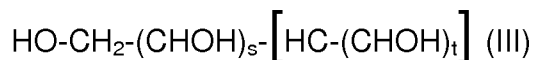
Avec p et q des nombres entiers, p étant égal ou supérieur à 0, q est supérieur à 2, ces nombres ne pouvant excéder 10.

10 Parmi les polyols R, les polyols à chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiées comprennent au moins quatre motifs représentés dans la formule (II) ci-après :



15 Avec p et q des nombres entiers, p étant égal ou supérieur 0, q est supérieur à 1, ces nombres ne pouvant excéder 5, R1 et R2 sont identiques ou différents et représentent soit l'atome d'hydrogène, soit un groupement $-\text{CH}_3$ ou $-\text{C}_2\text{H}_5$, soit un groupement $-\text{CH}_2-\text{OH}$.

20 Parmi les polyols R, certains comprennent au moins un (hétéro)cycle de 4 ou 5 atomes de carbone et d'un atome d'oxygène, éventuellement substitué par des groupements hydroxyles et correspondent à la formule générale (III) ci-après :



25 avec s et t des nombres entiers, avec quand s égal 1, t égal à 3 et quand s est zéro, t est égal à 4.

Parmi les polyols R, certains comprennent au moins deux hétérocycles de 4 ou 5 atomes de carbone et d'un atome d'oxygène, reliés par la formation d'une liaison acétal entre une fonction hydroxyle de chaque cycle, lesquels étant éventuellement substitué par des groupements hydroxyles.

De préférence, les polyols sont choisis dans le groupe comprenant l'érythritol, le xylitol, le D-arabitol, le L-arabitol, le ribitol, le sorbitol, le malitol, l'isomalitol, le lactitol, le sorbitan, le volemitol, le mannitol, le pentaérythritol, le 2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol, le 1,1,1-tri(hydroxyméthyl)éthane, le triméthylolpropane et les glucides comme le sucrose, le fructose, le maltose, le glucose et le saccharose, de préférence le sorbitan.

Selon une variante préférée, les esters partiels de polyols sont choisis parmi les esters partiels de sorbitan, de préférence le monooléate de sorbitan, pris seuls ou en mélange.

Les acides gras dont sont issus les esters selon l'invention peuvent être choisis parmi les acides gras dont la longueur de chaînes varie de 10 à 24 atomes de carbone et/ou au moins un diacide substitué par au moins un polymère, par exemple de poly(iso)butène comprenant de 8 à 100 atomes de carbone. Ils sont de préférence choisis pour les mono acides parmi les acides stéarique, isostéarique, linoléique, oléique, linoléique, béhénique, arachidonique, ricinoléique, palmitique, myristique, laurique, caprique, et leurs mélanges et pour les diacides parmi les acides alkyl- ou alkenylsuccinique, alkyl-ou alkénylmaléique.

Les acides gras peuvent provenir de la trans-estérification ou de la saponification d'huiles végétales et/ou de graisses animales. Les huiles végétales et/ou les graisses animales préférées seront choisies en fonction de leur concentration en acide oléique. On pourra se reporter par exemple au Tableau 6.21 du chapitre 6 de l'ouvrage Carburants & Moteurs de J.C. Guibet et E. Faure, édition 2007 dans lequel sont indiquées les compositions de plusieurs huiles végétales et graisses animales.

Les acides gras peuvent également provenir d'acides gras dérivés de tall oil (Tall Oil Fatty Acids) qui comprennent une quantité majoritaire d'acides gras, typiquement supérieure ou égale à 90 % massiques ainsi que des acides résiniques et d'insaponifiables en quantité minoritaire, i-e en quantités en général inférieures à 10 %.

Des additifs préférés selon l'invention susceptibles d'améliorer la résistance au lacquering de carburants (bio)diesel de qualité supérieure comprennent des esters partiels de sorbitan.

5 D'autres additifs préférés comprennent au moins 50 % en masse de mono- et/ou de diester(s) d'acide isobutylènesuccinique et de polyols selon l'une des formules I à III.

D'autres additifs préférés comprennent au moins 50 % en masse de mono- et/ou de diester(s) d'acides monocarboxyliques de 12 à 24 atomes de carbone et de polyols selon l'une des formules I à III

10 L'invention concerne également un paquet d'additifs pour carburants (bio) gazole contenant au moins un additif de résistance au lacquering tel que défini précédemment et au moins un ou plusieurs autres additifs fonctionnels, tels que les réducteurs de dépôt/dispersants, les anti-oxydants, les améliorants de combustion, les inhibiteurs de corrosion, les additifs de tenue à froid (améliorant le
15 point de trouble, la vitesse de sédimentation, la filtrabilité et/ou l'écoulement à froid), les colorants, les désémulsionnants, les désactivateurs de métaux, les agents anti-mousse, les agents améliorant l'indice de cétane, les agents compatibilisants, des additifs de lubrification, des agents anti-usure et/ou des modificateurs de frottement, et un ou plusieurs solvant ou co-solvants.

20 L'utilisation des additifs selon l'invention permet d'améliorer la résistance au lacquering au niveau des injecteurs de carburant, donc limite la formation (le dépôt) de savon et/ou de vernis en présence des additifs tels que les réducteurs de dépôt et/ou détergent et/ou dispersants. L'utilisation de ces additifs dans des carburants (bio)gazole permet de réduire la vitesse de bouchage et de
25 détérioration du système d'admission ou d'injection du carburant, notamment sur la pompe d'injection.

Les carburants (bio)gazole selon l'invention (carburants liquides pour moteurs à compression) peuvent comprendre des distillats moyens de température d'ébullition comprise entre 100 et 500°C ; leur température de cristallisation commençante TCC est souvent supérieure ou égale à -20°C, en général comprise
30 entre -15°C et +10°C. Ces distillats sont des mélanges de bases pouvant être

choisies par exemple parmi les distillats obtenus par distillation directe de pétrole ou d'hydrocarbures bruts, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, des distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS (par
5 désulfuration de résidu atmosphérique) et/ou de viscoréduction.

Les carburants (bio)gazole peuvent également contenir des coupes légères comme les essences issues de la distillation, des unités de craquage catalytique ou thermique, des unités d'alkylation d'isomérisation, de désulfuration, des unités de vapocraquage.

10 En outre, les carburants (bio)gazole peuvent contenir de nouvelles sources de distillats, parmi lesquelles on peut notamment citer :

- les coupes les plus lourdes issues des procédés de craquage et de viscoréduction concentrées en paraffines lourdes, comprenant plus de 18 atomes de carbone,

15 - les distillats synthétiques issus de la transformation du gaz tels que ceux issus du procédé Fischer Tropsch,

- les distillats synthétiques résultant du traitement de la biomasse d'origine végétale et/ou animale, comme notamment le NexBTL, pris seuls ou en mélange,

- les gazoles de coker,

20 - les alcools, tels que méthanol, éthanol, butanols, les éthers, (MTBE, ETBE, ...) en général utilisés en mélange avec les carburants essence, mais parfois avec des carburants plus lourds de type gazole,

25 - les huiles végétales et/ou animales et/ou leurs esters, tels que les Esters Méthyliques ou Ethyliques d'Huiles Végétales ou d'Acides Gras (EMHV, EEHV, EMAG, EEAG) ;

- les huiles végétales et/ou animales hydrotraitées et/ou hydrocraquées et/ou hydrodéoxygénées (HDO).

Ces nouvelles bases carburants et combustibles peuvent être utilisées seules ou en mélange avec des distillats moyens pétroliers classiques comme
30 base(s) carburant ; elles comprennent en général de longues chaînes paraffiniques de 10 atomes de carbone et plus, préférentiellement de C₁₄ à C₃₀.

Dans le cadre de la présente invention, les carburants (bio)gazole ont une teneur en soufre inférieure ou égale à 500 ppm massiques, avantageusement inférieure ou égale à 100 ppm massiques, et pouvant s'abaisser à une teneur inférieure ou égale à 50 ppm massique, voire même inférieure ou égale à 10 ppm massiques (c'est le cas des carburants diesel pour véhicules actuels dont le taux de soufre selon la norme européenne EN 590 actuellement en vigueur doit être inférieur ou égal à 10 ppm massiques).

Les additifs de résistance au lacquering, c'est-à-dire à la formation de savon et/ou de vernis dans les parties internes des systèmes d'injection des moteurs pour carburants (bio)gazole selon l'invention peuvent être incorporés aux carburants jusqu'à une valeur allant jusqu'à 10 % massiques. Avantageusement la concentration en esters partiels selon l'invention dans le carburant final sera comprise entre 20 et 1000 ppm massiques, et de préférence entre 30 et 200 ppm massiques m/m, c'est-à dire ppm massiques rapportés à la masse totale du carburant additivé.

Selon un mode de réalisation, les compositions de (bio)gazole de qualité supérieure, comprennent au moins 20 ppm massique d'au moins un additif selon l'invention, et éventuellement au moins un et/ou plusieurs autres additifs fonctionnels. De préférence, la concentration en additif selon l'invention dans la composition, c'est-à-dire la concentration en ester partiels peut varier de 20 à 1000ppm massique, et plus particulièrement de 30 à 200ppm massique m/m.

Parmi les autres additifs fonctionnels, les additifs de résistance au lacquering de la présente invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec des réducteurs de dépôt et/ou détergents et/ou dispersants, des anti-oxydants, des améliorants de combustion, des inhibiteurs de corrosion, les additifs de tenue à froid (améliorant le point de trouble, la vitesse de sédimentation, la filtrabilité et/ou l'écoulement à froid), des colorants, des désémulsionnants, des désactivateurs de métaux, des agents anti-mousse, des agents améliorant l'indice de cétane, et des additifs anti-usure, de lubrification et/ou modificateurs de frottement, des co-solvants, des agents compatibilisants,...

De manière non exhaustive, le ou les autres additifs fonctionnels peuvent être choisis parmi :

- ❖ les additifs améliorant de combustion ; pour les carburants de type gazole, on peut citer les additifs procétane, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les nitrates d'alkyle, de préférence le nitrate de 2-éthyl hexyle, les peroxydes d'aryle, de préférence le peroxyde de benzyle, et les peroxydes d'alkyle, de préférence le peroxyde de di ter-butyle; pour les carburants de type essence, on peut citer les additifs améliorant l'indice d'octane; pour les combustibles tels que fioul domestique, fioul lourd, fioul marine, on peut citer le méthylcyclopentadiényl manganèse tricarbonyl (MMT) ;
- ❖ les additifs anti-oxydants, tels que des amines aliphatiques, aromatiques, les phénols encombrés, tels que BHT, BHQ ;
- ❖ les désémulsionnants ou désémulsifiants ;
- ❖ les additifs anti-statiques ou améliorants de conductivité ;
- ❖ les colorants ;
- ❖ les additifs anti-mousse, notamment (mais non limitativement) choisis par exemple 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 EP 861 182, EP 663 000, EP 736 590 ;
- ❖ les additifs détergents ou dispersants, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les amines, les succinimides, les succinamides, les alkénylsuccinimides, les polyalkylamines, les polyalkyles polyamines, les polyétheramines, les bases de Mannich ; des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 938 535 ;
- ❖ les additifs anti-corrosion tels que les sels d'ammonium d'acides carboxyliques ;
- ❖ les agents chélatants et/ou les agents séquestrants de métaux, tels que les triazoles, les disalicylidène alkylène diamines, et notamment le N, N' bis (salicylidène) 1,3-propane diamine ;

- ❖ les additifs de tenue à froid et notamment les additifs améliorant le point de trouble, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les terpolymères oléfine à chaîne longue/ester (méth)acrylique/maléimide, et les polymères d'esters d'acides fumarique /maléique. Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 71 513, EP 100 248, FR 2 528 051, FR 2 528 423, EP1 12 195, EP 1 727 58, EP 271 385, EP 291367 ; les additifs d'anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les copolymères acide (méth)acrylique/(méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les alkénylsuccinimides dérivés des polyamines, les dérivés d'acide phtalamique et d'amine grasse à double chaîne; des résines alkyl phénol/aldéhyde ; des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 261 959, EP 593 331, EP 674 689, EP 327 423, EP 512 889, EP 832 172 ; US 2005/0223631 ; US 5 998 530 ; WO 93/14178; les additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid choisis notamment dans le groupe constitué par les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle tels que décrits dans EP 573 490 ;
- ❖ d'autres additifs améliorant la tenue à froid et la filtrabilité (CFI), tels que les copolymères EVA et/ou EVP ;
- ❖ les passivateurs de métaux, tels que les triazoles, les benzotriazoles alkylés ;
- ❖ les neutralisateurs d'acidité tels que les alkylamines cycliques ;
- ❖ les marqueurs, notamment les marqueurs imposés par la réglementation, par exemple les colorants spécifiques à chaque type de carburant ou combustible.
- ❖ les agents parfumants ou masquants d'odeurs, tels que ceux décrits dans EP 1 591 514 ;
- ❖ d'autres additifs de lubrification, agents anti-usure et/ou modificateurs de frottement que ceux décrits précédemment, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, notamment le monooléate de glycérol, et les dérivés d'acides carboxyliques mono- et polycycliques; des exemples de tels additifs sont donnés

dans les documents suivants: EP 680 506, EP 860 494, WO 98/04656, EP 915 944, FR2 772 783, FR 2 772 784.

5 Les éventuels autres additifs sont en général incorporés en quantités variant de 50 à 1.500 ppm m/m, c'est-à dire ppm massiques rapportés à la masse totale du carburant additivé.

Ces additifs peuvent être incorporés aux carburants selon tout procédé connu ; à titre d'exemple, l'additif ou le mélange d'additifs peut être incorporé sous forme de concentré comprenant le(s) additif(s) et un solvant, compatible avec le carburant (bio) diesel, l'additif étant dispersé ou dissout dans le solvant. De tels
10 concentrés contiennent en général de 20 à 95 % en masse de solvants.

L'homme du métier adaptera aisément la concentration en additifs selon l'invention en fonction de la dilution éventuelle de l'additif dans un solvant, la présence éventuelle d'autres composants issus par exemple de la réaction d'estérification et/ou d'autres additifs fonctionnels incorporés dans le carburant
15 final.

Les solvants sont des solvants organiques qui contiennent en général des solvants hydrocarbonés. A titre d'exemple de solvants, on peut citer les fractions de pétrole, telles que le naphta, le kérosène, l'huile de chauffe ; les hydrocarbures aliphatiques et/ou aromatiques tels que l'hexane, le pentane, le décane, le
20 pentadécane, le toluène, le xylène, et/ou l'éthylbenzène et les alcoxyalcanols tels que le 2-butoxyéthanol et/ou ou les mélanges d'hydrocarbures tels que les mélanges de solvants commerciaux comme par exemple Solvarex 10, Solvarex LN, Solvent Naphta, Shellsol AB, Shellsol D, Solvesso 150, Solvesso 150 ND, Solvesso 200, Exxsol, ISOPAR et éventuellement des co-solvants ou des
25 compatibilisants, comme le 2-éthylhexanol, le décanol, l'isodécanol et/ou l'isotridécanol.

L'invention concerne l'utilisation d'au moins une composition d'additifs selon l'invention incorporée dans un carburant de type (bio)gazole de qualité supérieure pour améliorer la résistance au lacquering, i-e encrassement sur la tête
30 et/ou sur le corps des aiguilles du système d'injection du carburant mais aussi dans tout le système de commande de la levée d'aiguilles (clapets) du système

d'injection, notamment pour les moteurs pourvus des système d'injection directe haute pression équipant la majorité des véhicules respectant les réglementations Euro 3 et les plus récentes.

5 Selon un mode de réalisation particulier, l'objet de la présente invention concerne également l'utilisation d'une composition de carburant (bio)gazole telle que décrite ci-dessus, pour limiter le dépôt de savon et/ou de vernis dans les parties internes des systèmes d'injection des moteurs utilisant ladite composition, de préférence des moteurs à injection directe, en particulier les moteurs à injection directe haute pression.

10 L'objet de la présente invention vise également un procédé pour limiter le dépôt de savon et/ou de vernis dans des parties internes du système d'injection d'un moteur pour carburants (bio)gazole (moteur Diesel) ayant un taux de soufre inférieur ou égal à 500 ppm massique, ledit procédé comprenant la combustion dans ledit moteur d'une composition de carburant (bio)gazole telle que définie ci-
15 dessus. De préférence, le procédé s'applique à des moteurs à injection directe, en particulier les moteurs à injection directe haute pression.

Ainsi, le procédé selon l'invention évite et empêche la formation de dépôts de savon et/ou de vernis dans les parties internes du système d'injection du moteur, pour une action « keep-clean » de maintien de la propreté dudit moteur.

20 Avantageusement, le procédé selon la présente invention élimine le dépôt de savon et/ou de vernis dans les parties internes du système d'injection du moteur, pour une action curative « clean-up » de nettoyage du moteur.

EXEMPLES

25 Afin de tester les performances de ces additifs selon l'invention, les inventeurs ont également mis au point une nouvelle méthode fiable et robuste pour évaluer la sensibilité des carburants (bio)gazole, notamment ceux de qualité supérieure, au lacquering. Cette méthode, à la différence des méthodes décrites dans les publications citées précédemment, n'est pas une méthode de laboratoire
30 mais est basée sur des essais moteurs et donc présente un intérêt technique et permet de quantifier l'efficacité des additifs ou des compositions d'additifs contre le

lacquering. La méthode de mesure du lacquering mise au point par les inventeurs est détaillée ci-dessous :

- Le moteur utilisé est un moteur quatre cylindres et 16 soupapes diesel à injection haute pression Common Rail d'une cylindrée de 1.500 cm³ et d'une puissance de 80 CV : la régulation de pression d'injection du carburant se faisant dans la partie haute pression de la pompe.

- Le point de puissance à 4.000 trs/min est utilisé pendant une durée de 40h ; la position de l'injecteur dans la chambre est descendue de 1 mm par rapport à sa position nominale, ce qui d'une part favorise le dégagement d'énergie thermique de la combustion, et d'autre part rapproche l'injecteur de la chambre de combustion.

- Le débit de carburant injecté est ajusté de manière à obtenir une température à l'échappement de 750°C en début d'essai.

- L'avance à l'injection a été augmentée de 1,5° vilebrequin par rapport au réglage nominal (on passe de + 12,5° à + 14° vilebrequin) toujours dans le but d'augmenter les contraintes thermiques subies par la buse de l'injecteur.

- Enfin, pour augmenter les contraintes subies par le carburant, la pression d'injection a été augmentée de 10 MPa par rapport à la pression nominale (c'est-à-dire passage de 140 MPa à 150 MPa) et la température est régulée à 65°C en entrée pompe haute pression.

La technologie utilisée pour les injecteurs nécessite un retour carburant élevé, ce qui favorise la dégradation du carburant puisqu'il peut être soumis à plusieurs cycles dans la pompe et la chambre haute pression avant d'être injecté dans la chambre de combustion.

Une variante de la méthode pour tester l'effet clean-up (i-e nettoyage des dépôts de type 1 et/ ou de type 2) a également été développée. Elle se base sur la méthode précédente mais est séparée en deux parties de 20h :

- Les 20 premières heures sont effectuées avec un gazole B7 de qualité supérieure (contenant du détergent de type PIBSI et un produit acide) connu pour sa tendance à générer du lacquering. Après 20h, deux des quatre

injecteurs sont démontés et côtés afin de valider la quantité de dépôts qui sont présents et deux injecteurs neufs sont alors installés à la place.

- Les 20 dernières heures de l'essai sont réalisées avec le produit à évaluer. A la fin de l'essai (40h au total), les injecteurs sont démontés et côtés.

5 A la fin de l'essai, trois lots de deux injecteurs sont disponibles :

- Lot 1 : 2 injecteurs ayant vu 20h de carburant de qualité supérieure connu pour sa tendance à générer du lacquering.

- Lot 2 : 2 injecteurs ayant vu 20h de carburant de qualité supérieure connu pour sa tendance à générer du lacquering + 20h de produit à évaluer.

10

- Lot 3 : 2 injecteurs ayant vu 20h de produit à évaluer.

Expression des résultats

Pour s'assurer de la validité du résultat, différents paramètres sont contrôlés durant l'essai : puissance, couple et consommation de carburant indiquent si l'injecteur s'encrasse ou si son fonctionnement est détérioré par une formation de dépôts puisque le point de fonctionnement est le même tout au long de l'essai.

15 Les températures caractéristiques des différents fluides (liquide de refroidissement, carburant, huile) permettent de contrôler la validité des essais. Le carburant est régulé à 65°C en entrée pompe, le liquide de refroidissement est régulé à 90°C en sortie moteur.

Les valeurs de fumées permettent de contrôler le calage de la combustion en début d'essai (valeur cible de 3FSN) et de s'assurer qu'elle est bien répétable d'un essai à l'autre.

25 Les injecteurs sont démontés en fin d'essai pour visualiser et coter les dépôts formés le long des aiguilles. La procédure de cotation des aiguilles retenue est la suivante:

L'échelle des notes varie de -2,5 (cas d'un important dépôt) à 10 (cas d'une aiguille neuve sans aucun dépôt). La note finale est une moyenne pondérée des notes sur toutes les surfaces cotées de l'aiguille soit la partie cône et la partie corps ou cylindre de l'aiguille.

30

Ainsi la zone du cylindre (suivant directement la partie conique) représente 68 % de la cotation globale de l'aiguille et la zone du cône représente 32 % de la cotation globale de l'aiguille ; Pour faciliter la cotation, chacune de ces deux zones est divisée en 4. Dans la figure 4, les % indiqués correspondent au quart de la surface des aiguilles : la pondération surfacique globale est donc de $17 \times 4 = 68\%$.

Un seuil de performance produit a été déterminé par rapport à cette procédure de cotation : Résultat < 4 = Non satisfaisant, résultat > 4 = Satisfaisant

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

10 Exemple 1- mesures de résistance au lacquering

Selon la procédure de mesure de la résistance au lacquering décrite précédemment, on évalue la performance de plusieurs paquets d'additifs introduits dans une matrice gazole représentative du marché France (B7 = gazole fabriqué en France contenant 7% d'EMAG (ester méthylique d'acides gras) et répondant à l'EN 590). Le détail de chaque composition de carburant testée, ainsi que les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1.

Les quantités indiquées dans le tableau 1 sont des quantités massiques (m/m)

Tableau 1

N° Essai	A	B	C	D	E	F
Carburant	B7	B7	B7	B7	B7	B7
Détergent diesel type PIBSI	---	330 ppm	170 ppm	170 ppm	170 ppm	330 ppm
Mélange d'acide gras majoritairement acide oléique avec un indice d'acide de 180 mg de KOH/g	---	200 ppm	---	---	---	---
Monooléate de sorbitan	---	---	200 ppm	---	---	100 ppm
Mono- + di-oléate de pentaérythritol	---	---	---	200 ppm	---	---
Cotation dépôts type 1	8,7	-1	7,2	4,1	7,2	5,2
Cotation dépôts type 2	7,1	-1	6,9	6,7	6,0	6,2
Cotation globale	8,2	-1	7,0	5,0	6,4	5,9

Ces essais démontrent bien l'efficacité des produits de l'invention à prévenir et à limiter la formation de dépôts de types vernis ou savons (action keep-clean), puisque les résultats de cotation des aiguilles en fin d'essai sont nettement supérieurs au résultat de cotation obtenu lorsque le carburant ne contient qu'un PiBSI apte à former des savons sur les aiguilles des injecteurs.

Exemple 2- mesures de résistance au lacquering

Selon la procédure de mesure de la résistance au lacquering dans sa version clean-up décrite précédemment, on évalue la performance de plusieurs paquets d'additifs introduits dans une matrice gazole représentative du marché France (B7 = gazole fabriqué en France contenant 7% d'EMAG (ester méthylique d'acides gras) et répondant à l'EN 590). Le détail de chaque composition de carburant testée, ainsi que les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 2.

Attention, les essais G, G' et G'' correspondent au même essai, G correspondant au résultat pour le lot d'injecteurs 1, G' correspondant au résultat pour le lot d'injecteurs 2 et G'' correspondant au résultat pour le lot d'injecteurs 3.

Les quantités indiquées dans le tableau 2 sont des quantités massiques (m/m)

Tableau 2

N° Essai	G	G'	G''
Carburant	B7	B7	B7
Détergent diesel type PIBSI	330 ppm	330 puis 170 ppm	170 ppm
Mélange d'acide gras majoritairement acide oléique avec un indice d'acide de 180 mg de KOH/g	200 ppm	200 puis 0 ppm	---
Monooléate de sorbitan	---	0 puis 200 ppm	200 ppm
Cotation dépôts type 1	2,6	3,7	6,2
Cotation dépôts type 2	1,4	3,7	6,5
Cotation globale	1,8	3,7	6,4

Ces essais démontrent l'efficacité curative (action clean up) des produits de l'invention c'est-à-dire à éliminer les dépôts de types vernis ou savons déjà formés sur les aiguilles puisque la cotation du jeu d'injecteurs G' est supérieur à celle du lot d'injecteur G (il y a eu un début de nettoyage significatif de l'aiguille), et confirme également leur efficacité préventive (action keep-clean) puisque la cotation du jeu d'injecteurs G'' est nettement élevé.

5

10

15

REVENDICATIONS

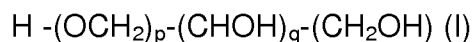
1. Additifs pour limiter le dépôt de savon et/ou de vernis dans les parties internes des systèmes d'injection des moteurs pour carburants de type (bio) gazole, ayant un taux de soufre inférieur ou égal à 500 ppm massiques, comprenant au moins 50 % en masse d'ester(s) partiels de polyols, lesdits esters de polyols comprenant x motifs esters, y motifs hydroxylés et z motifs éther, x, y et z étant des nombres entiers tels que x varie de 1 à 10, y varie de 1 à 10, et z varie de 0 à 6.

2. Additifs selon la revendication 1 caractérisés en ce que les esters de polyols sont obtenus par estérification d'acide(s) gras et de polyols linéaires et/ou ramifiés comprenant éventuellement des (hétéro)cycles de 5 à 6 atomes, de préférence des hétérocycles de 4 à 5 atomes de carbone et un atome d'oxygène, supportant des fonctions hydroxyles.

3. Additifs selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisés en ce que dans les dits esters de polyols, la répartition en motifs esters, en motifs hydroxylés et en motifs éthers est telle que x varie de 1 à 4, y varie de 1 à 7 et z varie de 1 à 3.

4. Additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que les polyols R sont choisis parmi les polyols linéaires comprenant plus de trois fonctions hydroxyles et les polyols comprenant au moins un hétérocycle de 5 ou 6 atomes, préférence des hétérocycles de 4 à 5 atomes de carbone et un atome d'oxygène, éventuellement substitué par des groupements hydroxyles, ces polyols pouvant être pris seuls ou en mélange.

5. Additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisés en ce que R est un polyol comprenant au moins quatre motifs présentés dans la formule (I) ci-après ;



avec p et q des nombres entiers, p étant égal ou supérieur à 0, q est supérieur à 2, ces nombres ne pouvant excéder 10.

6. Additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisés en ce que R est un polyol comprenant au moins quatre motifs présentés dans la formule (II) ci-après



- avec p et q des nombres entiers, p étant égal ou supérieur 0, q est supérieur à 1, ces nombres ne pouvant excéder 5, R1 et R2 sont identiques ou différents et représentent soit l'atome d'hydrogène, soit un groupement $-\text{CH}_3$ ou $-\text{C}_2\text{H}_5$, soit un groupement $-\text{CH}_2\text{OH}$.

7. Additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisés en ce que R est un polyol comprenant au moins deux hétérocycles de 4 ou 5 atomes de carbone et d'un atome d'oxygène, reliés par la formation d'une liaison acétal entre une fonction hydroxyle de chaque cycle, lesquels étant éventuellement substitué par des groupements hydroxyles.

8. Additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que les esters partiels de polyols sont choisis parmi les esters partiels de sorbitan, de préférence le monooléate de sorbitan, pris seuls ou en mélange.

9. Additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisés en ce que les polyols R sont choisis dans le groupe comprenant l'érythritol, le xylitol, l'arabitol, le ribitol, le sorbitol, le malitol, l'isomalitol, le lactitol, le sorbitan, le volemitol, le mannitol, le pentaérythritol, le 2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol, le 1,1,1- tri(hydroxyméthyl)éthane, le triméthylolpropane et les glucides comme le sucrose, le fructose, le maltose, le glucose et le saccharose, de préférence le sorbitan.

10. Additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisés en ce que les esters partiels de polyols sont obtenus par réaction des polyols avec au moins un acide gras de longueur de chaînes variant de 10 à 24 atomes de carbone et/ou au moins un diacide substitué par au moins un polymère, par exemple de
5 poly(iso)butène comprenant de 8 à 100 atomes de carbone.

11. Additifs selon la revendication 10, caractérisés en ce que les esters partiels de polyols sont choisis dans le groupe constitué par des monoesters ou diesters obtenus à partir de mono acides choisis parmi les acides stéarique, isostéarique,
10 linoléique, oléique, linoléique, béhénique, arachidonique, ricinoléique, palmitique, myristique, laurique, caprique, et leurs mélanges et/ou de diacides choisis parmi les acides alkyl- ou alkenylsuccinique, alkyl-ou alkenylmaléique.

12. Utilisation d'un additif tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour limiter le dépôt de savon et/ou de vernis dans les
15 parties internes des systèmes d'injection des moteurs pour carburants (bio) gazole ayant un taux de soufre inférieur ou égal à 500 ppm massiques.

13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que ledit additif est
20 destiné à être incorporé dans un carburant (bio)gazole pour ledit moteur, de préférence à une concentration d'au moins 20 ppm massique.

14. Utilisation selon l'une des revendications 12 et 13, caractérisée en ce que les moteurs sont des moteurs à injection directe.
25

15. Compositions de carburant (bio) gazole ayant un taux de soufre inférieur ou égal à 500 ppm massiques, contenant au moins un additif tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11, et éventuellement au moins un ou
30 plusieurs autres additifs fonctionnels, tels que les réducteurs de dépôt et/ou détergents et/ou dispersants, les anti-oxydants, les améliorants de combustion, les inhibiteurs de corrosion, les additifs de tenue à froid, les colorants, les

désémulsionnants, les désactivateurs de métaux, les agents anti-mousse, les agents améliorant l'indice de cétane, les additifs de lubrifiante, les agents anti-usure et/ou modificateurs de frottement, et les co-solvants et les agents compatibilisants.

5

16. Compositions de carburant (bio) gazole selon la revendication 15 contenant jusqu'à 10 % massiques d'un ou plusieurs additifs tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.

10

17. Compositions de carburant (bio) gazole de qualité supérieure, contenant au moins 50 ppm massiques de réducteur(s) de dépôts /détergents /dispersant(s) et contenant au moins 20 ppm massique d'un additif tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11 et éventuellement au moins un ou plusieurs autres additifs fonctionnels, tels que les anti-oxydants, les améliorants de combustion, les inhibiteurs de corrosion, les additifs de tenue à froid, les colorants, les désémulsionnants, les désactivateurs de métaux, les agents anti-mousse, les agents améliorant l'indice de cétane, les additifs de lubrifiante, agents anti-usure et/ou modificateurs de frottement, et les co-solvants et les agents comptabilisant.

15

20

18. Compositions de carburant (bio)gazole selon l'une quelconque des revendications 15 à 17 ayant une concentration en mono- et di-ester(s) variant de 20 à 1.000 ppm massiques, et de préférence entre 30 et 200 ppm massiques m/m.

25

19. Utilisation d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, pour limiter le dépôt de savon et/ou de vernis dans les parties internes des systèmes d'injection des moteurs utilisant ladite composition.

20. Utilisation selon la revendication 19, caractérisée en ce que les moteurs sont des moteurs à injection directe.

30

- 5 **21.** Procédé pour limiter le dépôt de savon et/ou de vernis dans des parties internes du système d'injection d'un moteur pour carburant (bio)gazole (moteur Diesel) ayant un taux de soufre inférieur ou égal à 500 ppm massique, ledit procédé comprenant la combustion dans ledit moteur d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 15 à 18.
- 22.** Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le moteur est un moteur à injection directe.
- 10 **23.** Procédé selon l'une des revendications 21 et 22, caractérisé en ce qu'on évite et on empêche la formation de dépôt de savon et/ou de vernis dans les parties internes du système d'injection du moteur, pour une action « keep-clean » de maintien de la propreté dudit moteur.
- 15 **24.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, dans lequel on élimine le dépôt de savon et/ou de vernis dans les parties internes du système d'injection du moteur, pour une action curative « clean-up » de nettoyage du moteur.

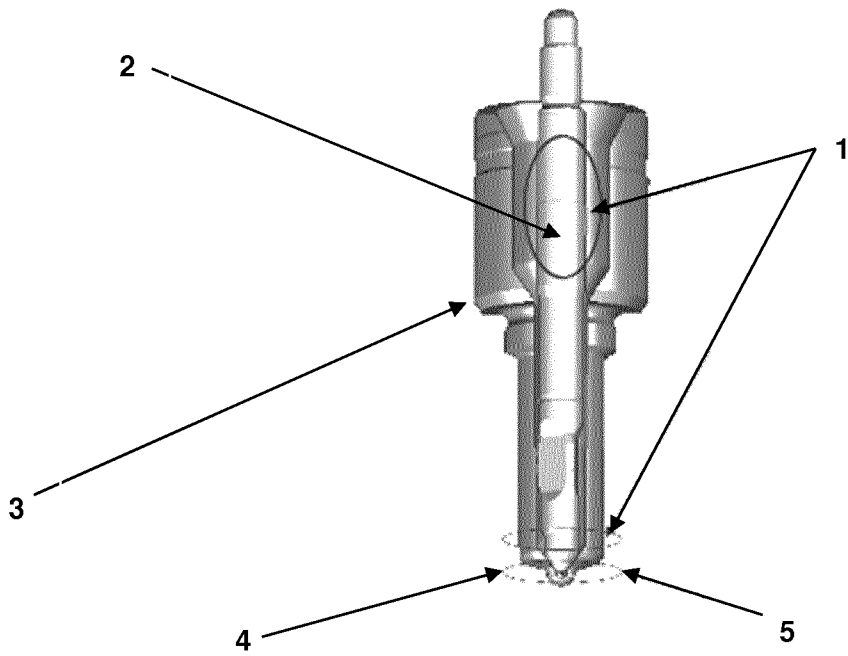


Figure 1

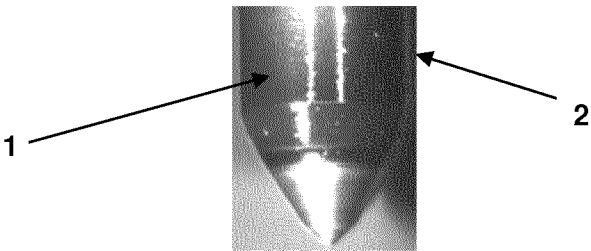


Figure 2

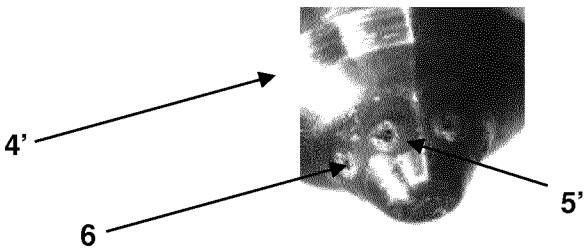


Figure 3

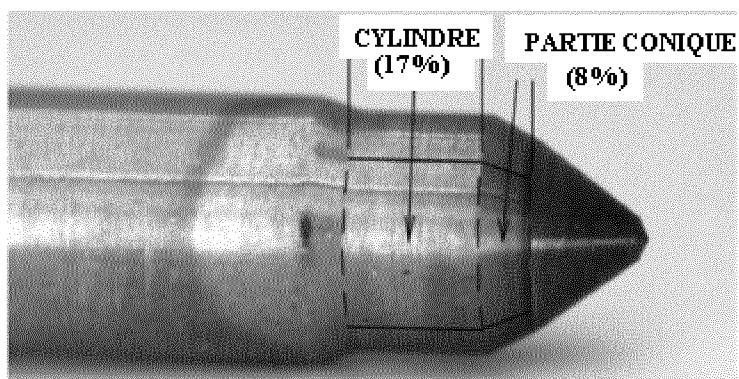


Figure 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/067311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10L1/19
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/232159 A1 (WESTLAKE ANDREW [AU] ET AL) 29 September 2011 (2011-09-29) paragraphs [0011] - [0018], [0020], [0021], [0059] - [0065] paragraphs [0135], [0142]; claims 1,12-17,20,21; tables 6,7 -----	1,2,4,5, 7,9-11, 15-18
X	Croda: "MSDS Span 80 Sorbitan Monooleate", 6 September 2009 (2009-09-06), XP055058869, Retrieved from the Internet: URL:chemagent.ru/component/flexicontent/download/854/971/21 [retrieved on 2013-04-09] the whole document ----- -/-	1-5,8-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 September 2013

Date of mailing of the international search report

09/10/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pöllmann, Klaus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/067311

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/165434 A1 (MARTIN DAVID WILLIAM [GB]) 28 June 2012 (2012-06-28) examples 1,10 -----	15-17
X	US 4 604 102 A (ZAWESKI EDWARD F [US] ET AL) 5 August 1986 (1986-08-05) column 1, line 59 - column 3, line 20; claims 1,3,4,5,7,8,9,11,12,13; example 1 -----	1-5, 7-14, 19-24
X	US 5 993 498 A (VRAHOPOULOU ELISAVET P [US] ET AL) 30 November 1999 (1999-11-30) column 7 - column 8; table 1 -----	1,2,6,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/067311

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011232159 A1	29-09-2011	AU 2009253731 A1 CA 2725807 A1 EP 2300571 A1 NZ 590135 A US 2011232159 A1 WO 2009143566 A1	03-12-2009 03-12-2009 30-03-2011 26-10-2012 29-09-2011 03-12-2009
US 2012165434 A1	28-06-2012	AU 2010280549 A1 CA 2769545 A1 EP 2461899 A1 US 2012165434 A1 WO 2011015844 A1	23-02-2012 10-02-2011 13-06-2012 28-06-2012 10-02-2011
US 4604102 A	05-08-1986	CA 1276466 C DE 3674987 D1 EP 0225136 A2 US 4604102 A	20-11-1990 22-11-1990 10-06-1987 05-08-1986
US 5993498 A	30-11-1999	AU 4416897 A BR 9711780 A CA 2264712 A1 CN 1230209 A EP 0946682 A1 JP 2001501992 A US 5993498 A WO 9811178 A1	02-04-1998 24-08-1999 19-03-1998 29-09-1999 06-10-1999 13-02-2001 30-11-1999 19-03-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/067311

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10L1/19 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2011/232159 A1 (WESTLAKE ANDREW [AU] ET AL) 29 septembre 2011 (2011-09-29) alinéas [0011] - [0018], [0020], [0021], [0059] - [0065] alinéas [0135], [0142]; revendications 1,12-17,20,21; tableaux 6,7 -----	1,2,4,5, 7,9-11, 15-18
X	Croda: "MSDS Span 80 Sorbitan Monooleate", 6 septembre 2009 (2009-09-06), XP055058869, Extrait de l'Internet: URL:chemagent.ru/component/flexicontent/download/854/971/21 [extrait le 2013-04-09] le document en entier ----- -/-	1-5,8-11
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 30 septembre 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 09/10/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Pöllmann, Klaus

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2012/165434 A1 (MARTIN DAVID WILLIAM [GB]) 28 juin 2012 (2012-06-28) exemples 1,10 -----	15-17
X	US 4 604 102 A (ZAWESKI EDWARD F [US] ET AL) 5 août 1986 (1986-08-05) colonne 1, ligne 59 - colonne 3, ligne 20; revendications 1,3,4,5,7,8,9,11,12,13; exemple 1 -----	1-5, 7-14, 19-24
X	US 5 993 498 A (VRAHOPOULOU ELISAVET P [US] ET AL) 30 novembre 1999 (1999-11-30) colonne 7 - colonne 8; tableau 1 -----	1,2,6,9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/067311

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2011232159 A1	29-09-2011	AU 2009253731 A1	03-12-2009
		CA 2725807 A1	03-12-2009
		EP 2300571 A1	30-03-2011
		NZ 590135 A	26-10-2012
		US 2011232159 A1	29-09-2011
		WO 2009143566 A1	03-12-2009

US 2012165434 A1	28-06-2012	AU 2010280549 A1	23-02-2012
		CA 2769545 A1	10-02-2011
		EP 2461899 A1	13-06-2012
		US 2012165434 A1	28-06-2012
		WO 2011015844 A1	10-02-2011

US 4604102 A	05-08-1986	CA 1276466 C	20-11-1990
		DE 3674987 D1	22-11-1990
		EP 0225136 A2	10-06-1987
		US 4604102 A	05-08-1986

US 5993498 A	30-11-1999	AU 4416897 A	02-04-1998
		BR 9711780 A	24-08-1999
		CA 2264712 A1	19-03-1998
		CN 1230209 A	29-09-1999
		EP 0946682 A1	06-10-1999
		JP 2001501992 A	13-02-2001
		US 5993498 A	30-11-1999
		WO 9811178 A1	19-03-1998
