

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ COMPOSITION D'ADDITIFS POUR CARBURANT.

②② Date de dépôt : 02.10.17.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *TOTAL MARKETING SERVICES*
Société anonyme — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 05.04.19 Bulletin 19/14.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 12.06.20 Bulletin 20/24.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : MAZARIN MICHAEL.

⑦③ Titulaire(s) : *TOTAL MARKETING SERVICES*
Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : PACT-IP.

FR 3 071 850 - B1



COMPOSITION D'ADDITIFS POUR CARBURANT

La présente invention concerne une composition d'additifs pour carburant liquide de
moteur à combustion interne.

ETAT DE L'ART ANTERIEUR

Les carburants liquides de moteurs à combustion interne contiennent des composants
pouvant se dégrader au cours du fonctionnement du moteur. La problématique des
dépôts dans les parties internes des moteurs à combustion est bien connue des
motoristes. Il a été montré que la formation de ces dépôts a des conséquences sur les
performances du moteur et notamment a un impact négatif sur la consommation et les
émissions de particules. Les progrès de la technologie des additifs de carburant ont
permis de faire face à cette problématique. Des additifs dits détergents utilisés dans les
carburants ont déjà été proposés pour maintenir la propreté du moteur en limitant les
dépôts (effet « Keep-clean » en anglais) ou en réduisant les dépôts déjà présents dans
les parties internes du moteur à combustion (effet « clean-up » en anglais). On peut citer
à titre d'exemple le document US4171959 qui décrit un additif détergent pour carburant
essence contenant une fonction ammonium quaternaire. Le document WO2006135881
décrit un additif détergent contenant un sel d'ammonium quaternaire utilisé pour réduire
ou nettoyer les dépôts notamment sur les soupapes d'admission. Néanmoins, la
technologie des moteurs évolue sans cesse et les exigences sur les carburants doivent
évoluer pour faire face à ces avancées technologiques des moteurs à combustion. En
particulier, les nouveaux systèmes d'injection directe essence ou Diesel exposent les
injecteurs à des conditions plus sévères en pression et température ce qui favorise la
formation de dépôts. En outre, ces nouveaux systèmes d'injection présentent des
géométries plus complexes pour optimiser la pulvérisation, notamment, des trous plus
nombreux ayant des diamètres plus petits mais qui, en revanche, induisent une plus
grande sensibilité aux dépôts. La présence de dépôts peut altérer les performances de la
combustion notamment augmenter les émissions polluantes et les émissions de
particules. D'autres conséquences de la présence excessive de dépôts ont été rapportées
dans la littérature, telles que l'augmentation de la consommation de carburant et les
problèmes de maniabilité.

La prévention et la réduction des dépôts dans ces nouveaux moteurs sont essentielles
pour un fonctionnement optimal des moteurs d'aujourd'hui.

Un autre problème important lié aux carburants liquides de moteurs à combustion interne est la présence d'eau résiduelle au sein de ces carburants. En effet, de par le procédé mis en œuvre pour l'extraction du pétrole brut mais aussi en raison de la condensation d'eau au sein du carburant froid lors de son transport et de son stockage, les carburants comprennent une quantité variable d'eau pouvant aller de quelques parties par million à quelques pourcents en masse par rapport à la masse totale du carburant. La présence de cette eau résiduelle aboutit généralement à la formation d'émulsions stables qui, étant en suspension au sein du carburant, sont la cause de nombreux problèmes survenant lors du transport et/ou lors de la combustion de ces carburants. Par exemple, ces émulsions peuvent provoquer l'obstruction des filtres du moteur ou encore accélérer la corrosion du moteur.

Les additifs détergents utilisés actuellement dégradent généralement la désémulsion des carburants liquides de moteurs à combustion interne, en particulier des gazoles et des essences.

Afin de surmonter ces problèmes, il est courant dans le domaine des carburants d'utiliser des additifs de désémulsion (ou desémulsifiants, en anglais « demulsifier »). Ces additifs de désémulsion permettent alors de briser les émulsions eau-dans-carburant et de rendre possible la séparation de l'eau et du carburant. On peut citer à titre d'exemple de composition d'additifs de désémulsion, le document US4219508.

Plus récemment, le document US 2016/0160144 propose d'utiliser un acide polyisobuténysuccinique en association avec un ou plusieurs additifs détergent afin d'améliorer la séparation de l'eau et du carburant.

De nombreux documents de l'art antérieur décrivent le « débrumage » (en anglais « dehazing ») de carburants comprenant de l'eau. Ce phénomène de « débrumage » correspond en réalité à la stabilisation de l'émulsion eau-dans-carburant afin d'obtenir une composition de carburant d'apparence monophasique (émulsification). Le « débrumage », contrairement à la désémulsion, ne permet pas la séparation de l'eau et du carburant et ne constitue donc pas une solution aux inconvénients décrits précédemment.

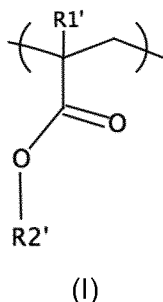
Par conséquent, il existe toujours un besoin de proposer une solution d'additivation permettant d'apporter aux carburants de bonnes propriétés détergentes tout en maintenant, voire en améliorant la désémulsion dudit carburant.

OBJET DE L'INVENTION

L'invention concerne tout d'abord une composition d'additifs pour carburant comprenant :

5 (a) un ou plusieurs copolymère(s) comprenant :

- au moins un motif de formule (I) suivante :

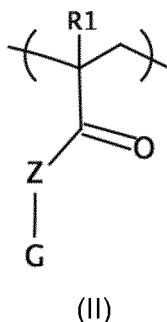


dans laquelle

10 R_1' est choisi parmi l'hydrogène et le groupement méthyle,

R_2' est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{34} , un noyau aromatique, un aralkyle comprenant au moins un noyau aromatique et au moins un groupement alkyle en C_1 à C_{34} , et

- au moins un motif de formule (II) suivante :



dans laquelle

R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le groupement méthyle,

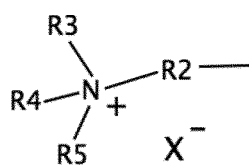
20 Z est choisi parmi l'atome d'oxygène et le groupement $-NR'$ avec R' étant choisi parmi un atome d'hydrogène et les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{12} ,

G comprend une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{34} substituée par au moins un groupement ammonium quaternaire et éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyle, le groupement G pouvant également contenir un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et/ou groupements carbonyle

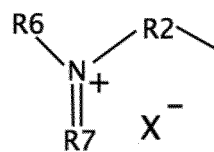
25 (b) au moins un composé sélectionné parmi les succinimides substitués par une chaîne hydrocarbonée.

De préférence, le groupement G de la formule (II) est représenté par l'une des formules

(III) et (IV) suivantes :



(III)



(IV)

dans lesquelles

5 X^- est choisi parmi les ions hydroxyde, halogénures et les anions organiques, de préférence les anions organiques,

R_2 est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{34} , éventuellement substituées par au moins un groupement hydroxyle, étant entendu que le groupement R_2 est relié à Z dans la formule (II),

10 R_3 , R_4 et R_5 sont identiques ou différents et choisis, indépendamment, parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{18} , étant entendu que les groupements alkyles R_3 , R_4 et R_5 peuvent contenir un ou plusieurs groupements choisis parmi : un atome d'azote, un atome d'oxygène et un groupement carbonyle et que les groupements R_3 , R_4 et R_5 peuvent être reliés ensemble deux à deux pour former un ou plusieurs cycles,

15 R_6 et R_7 sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{18} , étant entendu que les groupements R_6 et R_7 peuvent contenir un ou plusieurs groupements choisis parmi : un atome d'azote, un atome d'oxygène et un groupement carbonyle et que les groupements R_6 et R_7 peuvent être reliés ensemble pour former un cycle.

20

Plus préférentiellement, le groupement G de la formule (II) est représenté par la formule (III) dans laquelle :

- X^- est choisi parmi les anions organiques, de préférence les bases conjuguées des acides carboxyliques,

25 - R_2 est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{34} , de préférence les groupements alkyles en C_1 à C_{18} ,

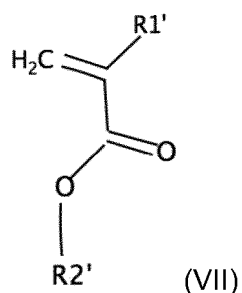
- R_3 , R_4 et R_5 sont identiques ou différents et choisis, indépendamment, parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{18} , éventuellement substituées par au moins un groupement hydroxyle, étant entendu qu'au moins un des groupements R_3 , R_4 et R_5

30 contient au moins un groupement hydroxyle.

De préférence, le ou les copolymère(s) sont exclusivement constitués de motifs de formule (I) et de motifs de formule (II).

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère est obtenu par copolymérisation d'au moins :

- un monomère apolaire (m_a) répondant à la formule suivante (VII) :

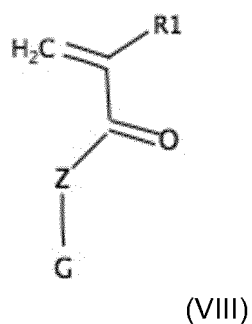


5

dans laquelle

R_1' et R_2' sont tels que définis ci-dessus,

- un monomère polaire (m_b) choisi parmi ceux de formule (VIII) suivante :



dans laquelle

10

R_1 , Z et G sont tels que définis ci-dessus.

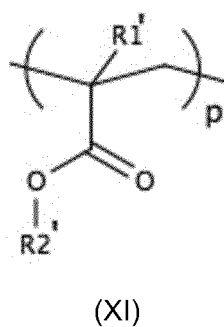
Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère est un copolymère à blocs.

De préférence, le copolymère à blocs comprend au moins un bloc **A** et au moins un bloc **B**.

15

Plus préférentiellement, le copolymère est un copolymère à blocs comprenant :

- un bloc A répondant à la formule (XI) suivante :



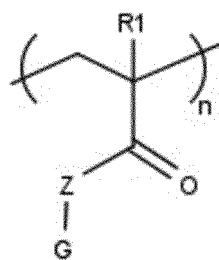
20

dans laquelle

p est un entier allant de 2 à 100,

R_1' et R_2' sont tels que définis ci-dessus.

- un bloc B répondant à la formule (XII) suivante :



(XII)

dans laquelle

n est un entier allant de 2 à 40,

R_1 , Z et G sont tels que définis ci-dessus.

De préférence, le composé succinimide substitué par une chaîne hydrocarbonée est sélectionné parmi les polyisobutènes succinimides.

Avantageusement, le ratio massique entre le ou les copolymères et le composé succinimide va de 5 :95 à 95 :5, de préférence de 10 :90 à 90 :10.

L'invention concerne également un concentré pour carburant comprenant une composition d'additifs pour carburant telle que définie ci-dessus, en mélange avec un liquide organique, ledit liquide organique étant inerte vis-à-vis du ou des copolymères et du ou des composés succinimides et miscible audit carburant.

L'invention concerne également une composition de carburant comprenant :

- (1) un carburant issu d'une ou de plusieurs sources choisies parmi le groupe consistant en les sources minérales, animales, végétales et synthétiques, et
- (2) une composition d'additifs pour carburant telle que décrite précédemment.

De préférence, la composition de carburant selon l'invention, comprend au moins 5ppm de copolymère(s).

Plus préférentiellement, le ou les copolymères sont présents, dans la composition selon l'invention, en une quantité allant de 1 à 1 000 ppm, de préférence allant de 5 à 500 ppm, plus préférentiellement allant de 10 à 200 ppm, et encore plus préférentiellement allant de 20 à 100 ppm.

De préférence, le composé succinimide est présent, dans la composition de carburant selon l'invention, en une quantité allant de 1 à 1 000 ppm, de préférence allant de 5 à 500 ppm, plus préférentiellement allant de 10 à 200 ppm, et encore plus préférentiellement allant de 20 à 100 ppm.

De préférence, le carburant (1) est choisi parmi les carburants hydrocarbonés, les carburants non essentiellement hydrocarbonés et leurs mélanges.

L'invention concerne également l'utilisation d'une composition d'additifs pour carburant telle que décrite ci-dessus, comme additif détergent dans un carburant liquide de moteurs à combustion interne, ladite composition d'additifs pour carburant étant utilisée seule ou sous forme d'un concentré tel que défini précédemment.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition d'additifs pour carburant est utilisée dans le carburant liquide pour maintenir la propreté et/ou nettoyer au moins une des parties internes dudit moteur à combustion interne.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition d'additifs pour carburant selon l'invention est utilisée dans le carburant liquide pour limiter ou éviter la formation de dépôts dans au moins une des parties internes dudit moteur et/ou réduire les dépôts existant dans au moins une des parties internes dudit moteur à combustion interne.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition d'additifs pour carburant selon l'invention est utilisée dans le carburant liquide pour réduire la consommation de carburant du moteur à combustion interne.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition d'additifs pour carburant selon l'invention est utilisée dans le carburant liquide pour réduire les émissions de polluants, en particulier, les émissions de particules du moteur à combustion.

L'invention concerne enfin l'utilisation d'une composition d'additifs carburant telle que décrite ci-dessus, pour améliorer la séparation de l'eau et du carburant lorsque ce dernier contient de l'eau, ladite composition d'additifs pour carburant étant utilisée seule ou sous forme d'un concentré tel que défini précédemment.

DESCRIPTION DETAILLEE

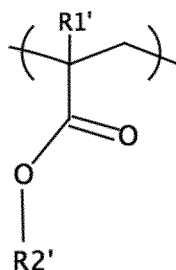
D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre. Les modes particuliers de réalisation de l'invention sont donnés à titre d'exemples non limitatifs.

Pour des raisons de simplification, nous utiliserons dans la suite de la description les termes :

- (méth)acrylate d'alkyle pour désigner un acrylate d'alkyle ou un méthacrylate d'alkyle ((méth)acrylate d'alkyle),
- (méth)acrylamide d'alkyle pour désigner un acrylamide d'alkyle ou un méthacrylamide d'alkyle ((méth)acrylamide d'alkyle),
- ammonium quaternaire pour désigner un sel d'ammonium quaternaire.

L'invention concerne une composition d'additifs pour carburant comprenant :

- a) un ou plusieurs copolymère(s) comprenant :
- au moins un motif de formule (I) suivante :



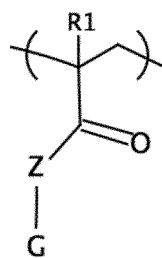
(I)

dans laquelle

R₁' est choisi parmi l'hydrogène et le groupement méthyle, de préférence R₁' est un atome d'hydrogène,

R₂' est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₃₄, un noyau aromatique, un aralkyle comprenant au moins un noyau aromatique et au moins un groupement alkyle en C₁ à C₃₄, et

- au moins un motif de formule (II) suivante :



(II)

dans laquelle

R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le groupement méthyle,

Z est choisi parmi l'atome d'oxygène et le groupement $-NR'$ avec R' étant choisi parmi un atome d'hydrogène et les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{12} ,

5 G comprend une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{34} substituée par au moins un groupement ammonium quaternaire et éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyle, le groupement G pouvant également contenir un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et/ou groupements carbonyle, et

10 b) au moins un composé sélectionné parmi les succinimides substitués par une chaîne hydrocarbonée.

Le copolymère

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère comprend uniquement des motifs de formule (I) et des motifs de formule (II).

15 Selon un mode de réalisation, le copolymère est choisi parmi les copolymères à blocs ou statistiques.

20 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le copolymère est un copolymère à blocs.

25 Le groupement R'_2 de la formule (I) est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{34} , de préférence en C_4 à C_{30} , plus préférentiellement en C_6 à C_{24} , encore plus préférentiellement en C_8 à C_{22} , lesdites chaînes étant linéaires ou ramifiées, cycliques ou acycliques, de préférence acycliques.

30 On entend par chaîne hydrocarbonée, une chaîne constituée exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène, ladite chaîne pouvant être linéaire ou ramifiée, cyclique, polycyclique ou acyclique, saturée ou insaturée, et éventuellement aromatique ou polyaromatique. Une chaîne hydrocarbonée peut comprendre une partie linéaire ou ramifiée et une partie cyclique. Elle peut comprendre une partie aliphatique et une partie aromatique.

35 Le groupement R'_2 de la formule (I) peut être un alkyle en C_1 - C_{34} , de préférence un radical alkyle en C_4 - C_{34} , de préférence en C_4 - C_{30} , plus préférentiellement en C_6 - C_{24} , encore plus préférentiellement en C_8 à C_{18} . Le radical alkyle est un radical linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, de préférence acyclique. Ce radical alkyle peut comprendre

une partie linéaire ou ramifiée et une partie cyclique.

Le groupement R_2' de la formule (I) est avantageusement un alkyle acyclique en C1-C34, de préférence un radical alkyle en C4-C34, de préférence en C4-C30, plus
5 préférentiellement en C6-C24, encore plus préférentiellement en C8 à C18, linéaire ou ramifié, de préférence ramifié.

On peut citer, de façon non limitative, les groupements alkyles tels que le butyle, l'octyle, le décyle, le dodécyle, l'éthyl-2-hexyle, l'isooctyle, l'isodécyle et l'isododécyle.

Le groupement R_2' de la formule (I) peut également être un noyau aromatique, de préférence un groupement phényle ou aryle. Parmi les groupements aromatiques, on peut
10 citer, de façon non limitative, le groupement phényle ou naphthyle, de préférence le groupement phényle.

Le groupement R_2' de la formule (I) peut, selon une autre variante préférée, être un aralkyle comprenant au moins un noyau aromatique et au moins un groupement alkyle en C1-C34. De préférence, selon cette variante, le groupement R_2' est un aralkyle
15 comprenant au moins un noyau aromatique et un ou plusieurs groupements alkyles en C4-C34, de préférence en C4-30, plus préférentiellement en C6-C24, encore plus préférentiellement en C8 à C18.

Le noyau aromatique peut être mono-substitué ou être substitué sur plusieurs de ses atomes de carbone. De préférence, le noyau aromatique est monosubstitué.

Le groupement alkyle en C1-C34 peut être en position ortho, méta ou para sur le noyau aromatique, de préférence en para.

Le radical alkyle est un radical linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, de préférence
30 acyclique.

Le radical alkyle est, de préférence, un radical acyclique, linéaire ou ramifié, de préférence ramifié.

Le noyau aromatique peut être directement relié à l'atome d'oxygène mais il peut aussi lui être relié par l'intermédiaire d'un substituant alkyle.

On peut citer, à titre d'exemple de groupement R_2' un groupement benzyle substitué en para par un groupement alkyle en C4-C34, de préférence en C4-C30.

De préférence, selon cette variante, le groupement R_2' de la formule (I) est un aralkyle comprenant au moins un noyau aromatique et au moins un groupement alkyle en C4-C34, de préférence en C4-C30, plus préférentiellement en C6-C24, encore plus préférentiellement en C8 à C18.

Selon un mode de réalisation particulier, le groupement Z de la formule (II) est l'atome d'oxygène.

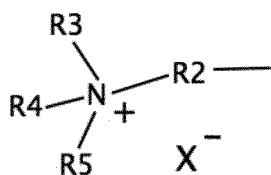
Selon un mode de réalisation particulier, le groupement G de la formule (II) comprend un groupement ammonium quaternaire et un ou plusieurs groupements hydroxyle.

Selon une variante, le groupement G est choisi parmi les groupements ayant au moins une fonction ammonium quaternaire obtenue par quaternarisation d'une amine primaire, secondaire ou tertiaire selon tout procédé connu.

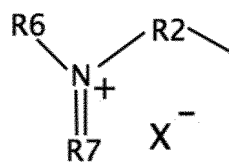
Le groupement G peut, en particulier, être choisi parmi les groupements ayant au moins une fonction ammonium quaternaire obtenus par quaternarisation d'au moins une fonction amine, imine, amidine, guanidine, aminoguanidine ou biguanidine ; les groupements hétérocycliques ayant de 3 à 34 atomes et au moins un atome d'azote.

Avantageusement, le groupement G est choisi parmi les groupements ayant au moins une fonction ammonium quaternaire obtenue par quaternarisation d'une amine tertiaire.

Selon un mode de réalisation particulier, le groupement G de la formule (II) est représenté par l'une des formules (III) et (IV) suivantes :



(III)



(IV)

dans lesquelles

X^- est choisi parmi les ions hydroxyde, halogénures et les anions organiques, en

particulier l'ion acétate,

R_2 est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{34} , de préférence en C_1 à C_{18} , plus préférentiellement en C_1 à C_8 , encore plus préférentiellement en C_2 à C_4 , cycliques ou acycliques, linéaires ou ramifiées, éventuellement substituées par au moins un groupement hydroxyle ; de préférence R_2 est choisi parmi les groupements alkyles, éventuellement substitués par au moins un groupement hydroxyle, étant entendu que le groupement R_2 est relié au groupement Z dans la formule (II),

R_3 , R_4 et R_5 sont identiques ou différents et choisis, indépendamment, parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{18} , de préférence en C_1 à C_{12} , linéaires ou ramifiées, cycliques ou acycliques, étant entendu que les groupements alkyles R_3 , R_4 et R_5 peuvent contenir un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et/ou groupements carbonyle et peuvent être reliés ensemble deux à deux pour former un ou plusieurs cycles,

R_6 et R_7 sont identiques ou différents et choisis, indépendamment, parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{18} , de préférence en C_1 à C_{12} , linéaires ou ramifiées, cycliques ou acycliques, étant entendu que les groupements R_6 et R_7 peuvent contenir un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et/ou groupements carbonyle et peuvent être reliés ensemble pour former un cycle.

Le ou les atomes d'azote et/ou d'oxygène peuvent être présents dans les groupements R_3 , R_4 et R_5 sous forme de ponts éther, de ponts amine ou sous forme d'un substituant amine ou hydroxyle.

Les anions organiques du groupement X^- sont avantageusement les bases conjuguées des acides organiques, de préférence les bases conjuguées des acides carboxyliques, en particulier les acides choisis parmi les acides monocarboxyliques, polycarboxyliques, cycliques ou acycliques. De préférence les anions organiques du groupement X^- sont choisis parmi les bases conjuguées des acides carboxyliques acycliques saturés ou cycliques aromatiques. On citera à titre d'exemple l'acide méthanoïque, l'acide acétique, l'acide adipique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide citrique, l'acide benzoïque, l'acide phtalique, l'acide isophtalique et l'acide téréphtalique.

Selon un mode de réalisation particulier, le groupement R_2 est choisi parmi les groupements alkyles acycliques en C_1 à C_{34} , de préférence en C_1 à C_{18} , plus préférentiellement en C_1 à C_8 , encore plus préférentiellement en C_2 à C_4 , linéaires ou ramifiés, substitués par au moins un groupement hydroxyle.

Selon un mode de réalisation particulier, le groupement G de la formule (II) comprend une

chaîne hydrocarbonée substituée par au moins un groupement ammonium quaternaire et un ou plusieurs groupements hydroxyle.

5 Avantageusement, le groupement G de la formule (II) est représenté par la formule (III) dans laquelle :

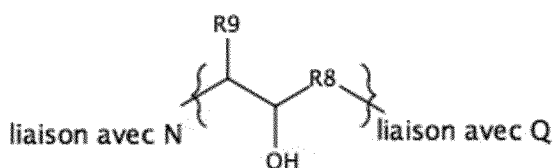
X^- est choisi parmi les anions organiques, de préférence les bases conjuguées des acides carboxyliques,

10 R_2 est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{34} , de préférence les groupements alkyles en C_1 à C_{18} ,

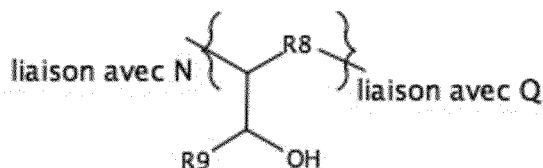
R_3 , R_4 et R_5 sont identiques ou différents et choisis, indépendamment, parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{18} , éventuellement substituées par au moins un groupement hydroxyle, étant entendu qu'au moins un des groupements R_3 , R_4 et R_5 contient au moins un groupement hydroxyle.

15

Selon un mode de réalisation particulier, le groupement R_2 est représenté par l'une des formules (V) et (VI) suivantes :



(V)



(VI)

20

dans lesquelles

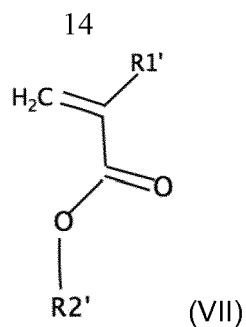
R_8 est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{32} , de préférence en C_1 à C_{16} , cycliques ou acycliques, de préférence acyclique, linéaires ou ramifiées, de préférence les groupements alkyles,

25 R_9 est choisi parmi l'hydrogène et les groupements alkyle en C_1 à C_6 , en C_1 à C_4 , plus préférentiellement l'hydrogène.

30

Selon un mode de réalisation particulier, le motif de formule (I) est obtenu à partir d'un monomère apolaire (m_a).

De préférence, le monomère apolaire (m_a) répond à la formule suivante (VII) :



dans laquelle R_1' et R_2' sont tels que définis ci-dessus, les variantes de R_1' et R_2' selon la formule (I) telle que définies ci-dessus sont également des variantes préférées de la formule (VII).

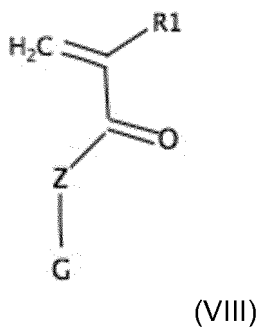
Avantageusement, le groupement R_1' est un atome d'hydrogène.

Le monomère m_a est, de préférence, choisi parmi les acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C_1 à C_{34} , de préférence en C_4 à C_{30} , plus préférentiellement en C_6 à C_{24} , plus préférentiellement en C_8 à C_{22} . Le radical alkyle de l'acrylate ou méthacrylate est linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, de préférence acyclique.

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle susceptibles d'être utilisés dans la fabrication du copolymère, on peut citer, de façon non limitative : l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate de n-octyle, l'acrylate de n-décyle, le méthacrylate de n-décyle, l'acrylate de n-dodécyle, le méthacrylate de n-dodécyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate d'isooctyle, le méthacrylate d'isooctyle, l'acrylate d'isodécyle, le méthacrylate d'isodécyle.

Selon un mode de réalisation particulier, le motif de formule (II) est obtenu à partir d'un monomère polaire (m_b).

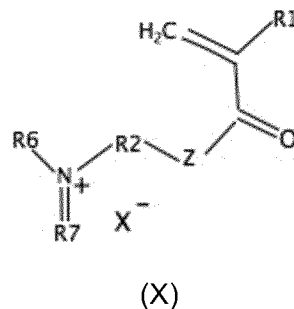
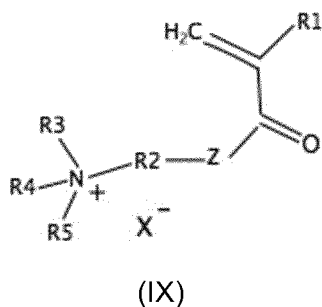
De préférence, le monomère polaire (m_b) est choisi parmi ceux de formule (VIII) :



dans laquelle

R_1 , Z et Q sont tels que définis ci-dessus, les variantes préférées de R_1 , Z et Q selon la formule (II) telles que définies ci-dessus sont également des variantes préférées de la formule (VIII).

- 5 Selon un mode de réalisation particulier, le monomère polaire (m_b) est représenté par les formules (IX) et (X) suivantes :



dans lesquelles

- 10 R_1 et Z sont tels que définis ci-dessus, les variantes préférées de R_1 et Z selon la formule (II) telles que définies ci-dessus sont également des variantes préférées des formules (IX) et (X),
- X^- , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et R_7 sont tels que définis ci-dessus, les variantes préférées de X^- , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et R_7 selon les formules (III) et (IV) telles que définies ci-dessus sont également des variantes préférées des formules (IX) et (X).
- 15

Selon un mode de réalisation particulier préféré, le copolymère est obtenu uniquement à partir de monomères apolaires (m_a) et de monomères polaires (m_b).

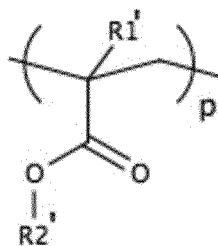
- 20 Selon un mode de réalisation particulier préféré, le copolymère est obtenu uniquement à partir de monomères apolaires (m_a) et de monomères polaires (m_b).

- Le copolymère peut être préparé selon tout procédé connu de polymérisation. Les différentes techniques et conditions de polymérisation sont largement décrites dans la littérature et relèvent des connaissances générales de l'homme de l'art.
- 25

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère est un copolymère à blocs comprenant au moins un bloc A et au moins un bloc B.

- 30 La demande internationale WO 2017/046526 décrit des copolymères à blocs tels que définis ci-dessus et leur mode de synthèse. Le contenu de ce document est cité à titre d'exemple et/ou incorporé par référence à la présente demande.

De préférence, le bloc **A** est représenté par la formule (XI) suivante :



(XI)

- 5 dans laquelle
 p est un entier allant de 2 à 100, de préférence de 5 à 80, de préférence de 10 à 70, plus
 préférentiellement de 20 à 60,
 R₁' et R₂' sont tels que définis ci-dessus, les variantes de R₁' et R₂' selon la formule (I)
 telles que définies ci-dessus sont également des variantes préférées de la formule (XI).

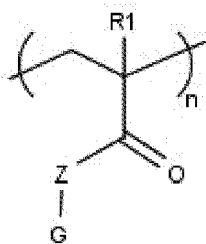
10 Selon un mode de réalisation préféré, p est un entier allant de 2 à 40, et R'₂ est choisi
 parmi les chaînes hydrocarbonées en C₄ à C₃₀.

15 Selon un mode de réalisation préféré, p est un entier allant de 2 à 40, R'₂ est choisi parmi
 les chaînes hydrocarbonées en C₄ à C₃₀, et le copolymère a une masse molaire moyenne
 en nombre (Mn) allant de 1000 à 10 000 g.mol⁻¹.

20 Selon une variante, p est un entier supérieur à 40 et inférieur ou égal à 100, de
 préférence supérieur à 40 et inférieur ou égal à 80, encore plus préférentiellement de 41 à
 70, encore plus préférentiellement de 41 à 50.

Selon un mode de réalisation préféré de cette variante, p est un entier supérieur à 40 et
 inférieur ou égal à 100, et R'₂ est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées en C₄ à C₃₀.

- 25 De préférence, le bloc **B** est représenté par la formule (XII) suivante :



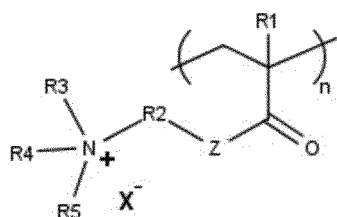
(XII)

dans laquelle

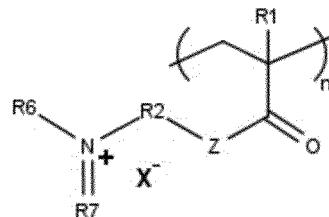
n est un entier allant de 2 à 50, de préférence de 3 à 40, plus préférentiellement de 4 à 20, encore plus préférentiellement de 5 à 10,

R₁, Z et G sont tels que définis ci-dessus, les variantes préférées de R₁, Z et Q selon la formule (II) telles que définies ci-dessus sont également des variantes préférées de la formule (XII).

Selon un mode de réalisation particulier, le bloc **B** est représenté par l'une des formules (XIII) et (XIV) suivantes :



(XIII)



(XIV)

dans lesquelles

n, Z et R₁ sont tels que décrits ci-dessus, les variantes préférées de n, Z et R₁ selon les formules (II) et (XII) telles que définies ci-dessus sont également des variantes préférées des formules (XIII) et (XIV),

X⁻, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ et R₇ sont tels que définis ci-dessus, les variantes préférées de X⁻, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ et R₇ selon les formules (III) et (IV) telles que définies ci-dessus sont également des variantes préférées des formules (XIII) et (XIV).

Selon un mode de réalisation particulier, le bloc **A** consiste en une chaîne de motifs structuraux dérivés d'au moins un monomère (m_a) tel que décrit ci-dessus.

Selon un mode de réalisation particulier, le bloc **B** consiste en une chaîne de motifs structuraux dérivés d'au moins un monomère (m_b) tel que décrit précédemment.

Selon un mode de réalisation particulier, le bloc **A** consiste en une chaîne de motifs structuraux dérivés d'un monomère acrylate d'alkyle ou méthacrylate d'alkyle m_a et le bloc **B** répond à la formule (XII) décrite ci-dessus.

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs est obtenu par copolymérisation d'au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle (m_a) et d'au moins un monomère (m_b).

Le copolymère à blocs peut être préparé selon tout procédé connu de polymérisation. Les

différentes techniques et conditions de polymérisation sont largement décrites dans la littérature et relèvent des connaissances générales de l'homme de l'art.

Il est entendu que l'on ne sortirait pas de l'invention si l'on obtenait le copolymère selon l'invention à partir de monomères différents de (m_a) et (m_b), dans la mesure où le copolymère final correspond à celui de l'invention c'est-à-dire comprenant au moins un motif de formule (I) et au moins un motif de formule (II) telles que définies ci-dessus. Par exemple, on ne sortirait pas de l'invention, si on obtenait le copolymère par copolymérisation de monomères différents de (m_a) et (m_b) suivie d'une post-fonctionnalisation.

Par exemple, les unités dérivant d'un monomère (méth)acrylate d'alkyle (m_a) peuvent être obtenues à partir d'un fragment poly(méth)acrylate de méthyle, par réaction de transestérification à l'aide d'un alcool de longueur de chaîne choisie pour former le groupement alkyle attendu.

Par exemple, les unités dérivant d'un monomère polaire (m_b) peuvent être obtenues par post-fonctionnalisation d'un polymère intermédiaire P_i issu de la polymérisation d'un monomère intermédiaire (méth)acrylate ou (méth)acrylamide (m_i) de formule (XV) définie ci-dessous et dans lequel ladite post-fonctionnalisation correspond à la réaction dudit polymère intermédiaire P_i avec une amine tertiaire $NR_3R_4R_5$ où $R_6N=R_7$ où R_3, R_4, R_5, R_6 et R_7 sont tels que définis ci-dessus dans les formules (III) et (IV).

Le copolymère à blocs peut être obtenu par polymérisation séquencée, de préférence par polymérisation séquencée et contrôlée et, éventuellement suivie d'une ou plusieurs post-fonctionnalisations.

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs décrit ci-dessus est obtenu par polymérisation séquencée et contrôlée. La polymérisation est, avantageusement, choisie parmi la polymérisation radicalaire contrôlée ; par exemple, par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP en anglais « Atom Transfer Radical Polymerization ») ; la polymérisation radicalaire par le nitroxyde (NMP en anglais « Nitroxide-mediated polymerization ») ; les procédés de transfert dégénératif (en anglais « degenerative transfer processes ») tels que la polymérisation par transfert d'iode dégénérative (en anglais « ITRP- iodine transfer radical polymerization ») ou la polymérisation radicalaire par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT en anglais « Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer ») ; les

polymérisations dérivées de l'ATRP telles que les polymérisations utilisant des initiateurs pour la régénération continue de l'activateur (ICAR –Initiators for continuous activator regeneration) ou utilisant des activateurs régénérés par transfert d'électron (ARGET en anglais « activators regenerated by electron transfer »).

5

On citera, à titre d'exemple, la publication « Macromolecular Engineering by atom transfer radical polymerization », JACS, 136, 6513-6533 (2014) qui décrit un procédé de polymérisation séquencée et contrôlée pour former des copolymères à blocs.

10 On peut citer à titre d'exemple pour la NMP l'identification par C. J. Hawker d'une alkoxyamine capable d'agir comme agent unimoléculaire, fournissant à la fois le radical réactif initiateur et le radical nitroside intermédiaire sous forme stable (C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11185). Hawker a également développé un initiateur NMP universel (D. Benoit et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3904).

15

La polymérisation radicalaire par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT en anglais « Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer ») est une technique de polymérisation radicalaire vivante. La technique RAFT a été découverte en 1988 par l'organisme australien de la recherche scientifique CSIRO (J. Chiefari et al., *Macromolecules*, **1998**, 31, 5559). La technique RAFT a très rapidement fait l'objet de recherches intensives de la part de la communauté scientifique dans la mesure où elle permet la synthèse de macromolécules présentant des architectures complexes, notamment des structures en blocs, greffées, en peigne ou encore en étoiles tout en permettant de contrôler la masse moléculaire des macromolécules obtenues (G. Moad et al., *Aust. J. Chem.*, **2005**, 58, 379). La polymérisation RAFT peut être appliquée à une très large gamme de monomères vinyliques et dans diverses conditions expérimentales, y compris pour la préparation de matériaux hydrosolubles (C. L. McCormick et al., *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 312). Le procédé RAFT inclut la polymérisation radicalaire classique d'un monomère substitué en présence d'un agent de transfert de chaîne adapté (agent RAFT ou CTA en anglais « Chain Transfer Agent »). Les agents RAFT couramment utilisés comprennent les composés thiocarbonylthio tels que les dithioesters (J. Chiefari et al., *Macromolecules*, **1998**, 31, 5559), les dithiocarbamates (R. T. A. Mayadunne et al., *Macromolecules*, **1999**, 32, 6977 ; M. Destarac et al., *Macromol. Rapid. Commun.*, **2000**, 21, 1035), les trithiocarbonates (R. T. A. Mayadunne et al., *Macromolecules*, **2000**, 33, 243) et les xanthates (R. Francis et al., *Macromolecules*, **2000**, 33, 4699), qui opèrent la polymérisation par un procédé de transfert de chaîne réversible. L'utilisation d'un agent RAFT adapté permet la synthèse de polymères

20

25

30

35

présentant un haut degré de fonctionnalité et présentant une répartition étroite des poids moléculaires, c'est-à-dire un faible indice de polydispersité (PDI en anglais « Polydispersity index »).

- 5 On peut citer à titre d'exemple de description de polymérisation radicalaire RAFT les documents suivants WO1998/01478, WO1999/31144, WO2001/77198, WO2005/00319, WO2005/000924.

10 La polymérisation séquencée et contrôlée est typiquement réalisée dans un solvant, sous atmosphère inerte, à une température de réaction allant en général de 0 à 200°C, de préférence de 50°C à 130°C. Le solvant peut être choisi parmi les solvants polaires, en particulier les éthers comme l'anisole (méthoxybenzène) ou le tétrahydrofurane ou les solvants apolaires, en particulier, les paraffines, les cycloparaffines, les aromatiques et les alkylaromatiques ayant de 1 à 19 atomes de carbone, par exemple, le benzène, le
15 toluène, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le n-butène, le n-hexane, le n-heptane et similaire.

Pour la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP en anglais «Atom Transfer Radical Polymerization»), la réaction est généralement réalisée sous vide en présence
20 d'un amorceur, d'un ligand et d'un catalyseur. A titre d'exemple de ligand, on peut citer la N,N,N',N'',N''-Pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA), la 1,1,4,7,10,10-hexaméthyltriéthylène-tétramine (HMTETA), la 2,2'-Bipyridine (BPY) et la Tris(2-pyridylmethyl)amine (TPMA). A titre d'exemple de catalyseur, on peut citer : CuX, CuX₂, avec X=Cl, Br et les complexes à base de ruthénium Ru²⁺/Ru³⁺.

25 La polymérisation ATRP est, de préférence, réalisée dans un solvant choisi parmi les solvants polaires.

30 Selon la technique de polymérisation séquencée et contrôlée, il peut également être envisagé de travailler sous pression.

Selon un mode de réalisation particulier, les nombres d'équivalents de monomère (m_a) du bloc **A** et de monomère (m_b) du bloc **B** mis en réaction lors de la réaction de polymérisation sont identiques ou différents.

35 On entend par nombre d'équivalents, les quantités de matière (en moles) des monomères (m_a) du bloc **A** et des monomères (m_b) du bloc **B**, mises en œuvre lors de la réaction de

polymérisation.

5 Le nombre d'équivalents de monomère apolaire (m_a) du bloc **A** est, de préférence, compris de 2 à 100 eq, de préférence de 5 à 80 eq, de préférence de 10 à 70 eq, plus préférentiellement de 20 à 60 eq.

10 Le nombre d'équivalents de monomère polaire (m_b) du bloc **B** est, de préférence, compris de 2 à 50 eq, de préférence de 3 à 40 eq, plus préférentiellement de 4 à 20 eq, encore plus préférentiellement de 5 à 10 eq.

Le nombre d'équivalents de monomère m_a du bloc **A** est, avantageusement, supérieur ou égal à celui du monomère m_b du bloc **B**.

15 En outre, la masse molaire en poids M_w du bloc **A** ou du bloc **B** est, de préférence, inférieure ou égale à 15 000 g.mol.⁻¹, plus préférentiellement inférieure ou égale à 10 000 g.mol.⁻¹

20 Le copolymère à blocs comprend avantageusement au moins une séquence de blocs **AB**, **ABA** ou **BAB** où lesdits blocs **A** et **B** s'enchainent sans présence de bloc intermédiaire de nature chimique différente.

25 D'autres blocs peuvent éventuellement être présents dans le copolymère à blocs décrit précédemment dans la mesure où ces blocs ne changent pas fondamentalement le caractère du copolymère à blocs. On privilégiera néanmoins les copolymères à blocs contenant uniquement des blocs **A** et **B**.

30 Avantageusement, **A** et **B** représentent au moins 70% massique, de préférence au moins 90% massique, plus préférentiellement au moins 95% massique, encore plus préférentiellement au moins 99% massique du copolymère à blocs.

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs est un copolymère diséquencé.

35 Selon un autre mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs est un copolymère triséquencé à blocs alternés comprenant deux blocs **A** et un bloc **B** (**ABA**) ou comprenant deux blocs **B** et un bloc **A** (**BAB**).

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs comprend également une chaîne terminale **I** consistant en une chaîne hydrocarbonée, cyclique ou acyclique, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, en C_1 à C_{32} , de préférence en C_4 à C_{24} , plus préférentiellement en C_{10} à C_{24} .

5

On entend par chaîne hydrocarbonée cyclique, une chaîne hydrocarbonée dont au moins une partie est cyclique, notamment aromatique. Cette définition n'exclut pas les chaînes hydrocarbonées comprenant à la fois une partie acyclique et une partie cyclique.

10 La chaîne terminale **I** peut comprendre une chaîne hydrocarbonée aromatique, par exemple benzénique et/ou une chaîne hydrocarbonée, saturée et acyclique, linéaire ou ramifiée, en particulier une chaîne alkyle.

15 La chaîne terminale **I** est, de préférence, choisie parmi les chaînes alkyles, de préférence linéaires, plus préférentiellement les chaînes alkyles d'au moins 4 atomes de carbone, encore plus préférentiellement d'au moins 12 atomes de carbone.

20 Pour la polymérisation ATRP, la chaîne terminale **I** est située en position terminale du copolymère à blocs. Elle peut être introduite dans le copolymère à blocs grâce à l'amorceur de polymérisation. Ainsi, la chaîne terminale **I** peut, avantageusement, constituer au moins une partie de l'amorceur de polymérisation et est positionnée au sein de l'amorceur de polymérisation afin de permettre d'introduire, lors de la première étape d'amorçage de la polymérisation, la chaîne terminale **I** en position terminale du copolymère à blocs.

25

L'amorceur de polymérisation est, par exemple, choisi parmi les amorceurs de radicaux libres mis en œuvre dans le procédé de polymérisation ATRP. Ces amorceurs de radicaux libres bien connus de l'homme du métier sont notamment décrits dans l'article « Atom Transfer Radical Polymerization : current status and future perspectives, 30 Macromolecules, 45, 4015-4039, 2012 ».

35 L'amorceur de polymérisation est, par exemple, choisi parmi les esters d'alkyle d'acide carboxylique substitué par un halogénure, de préférence, un brome en position alpha, par exemple, le 2-bromopropionate d'éthyle, le α -bromoisobutyrate d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle, le α -bromophénylacetate d'éthyle et le chloroéthylbenzene. Ainsi, par exemple, le 2-bromopropionate d'éthyle pourra permettre d'introduire dans le copolymère la chaîne terminale **I** sous forme d'une chaîne alkyle en C_2 et le bromure de

benzyle sous forme d'un groupement benzyle.

Pour la polymérisation RAFT, l'agent de transfert peut classiquement être éliminé du copolymère en fin de polymérisation selon tout procédé connu.

5

Selon une variante, la chaîne terminale **I** peut également être obtenue dans le copolymère par polymérisation RAFT selon les méthodes décrites dans l'article de Moad, G. and co., Australian Journal of Chemistry, 2012, 65, 985-1076. La chaîne terminale **I** peut, par exemple, être introduite par aminolyse lorsque l'on utilise un agent de transfert pour donner une fonction thiol. On peut citer à titre d'exemple, les agents de transfert de type thiocarbonylthio, dithiocarbonate, xanthate, dithiocarbamate et trithiocarbonate, par exemple le S,S₀-dibenzyl trithiocarbonate (DBTTC), le S,S-bis(α,α' -diméthyl- α'' -acide acétique) trithiocarbonate (BDMAT) ou le 2-cyano-2-propyl benzodithioate (CPD).

10

Selon un procédé connu, l'agent de transfert peut être clivé en fin de polymérisation en faisant réagir un agent de clivage tel que les alkylamines en C2-C6, la fonction terminale du copolymère peut dans ce cas être un groupement thiol -SH.

15

Selon un autre procédé décrit dans le brevet EP1751194, le soufre du copolymère obtenu par polymérisation RAFT introduit par l'agent de transfert soufré tel que le thiocarbonylthio, dithiocarbonate, xanthate, dithiocarbamate et trithiocarbonate, peut être transformé afin d'éliminer le soufre du copolymère.

20

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs est un copolymère déséquenté (encore appelé diblocs). La structure copolymère à blocs peut être du type **IAB** ou **IBA**, avantageusement **IAB**. La chaîne terminale **I** peut être directement liée au bloc **A** ou **B** selon la structure respectivement **IAB** ou **IBA** ou, être reliée par l'intermédiaire d'un groupement de liaison, par exemple, une fonction ester, amide, amine ou éther. Le groupement de liaison forme alors un pont entre la chaîne terminale **I** et le bloc **A** ou **B**.

25

30

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère à blocs peut également être fonctionnalisé en bout de chaîne selon tout procédé connu, notamment par hydrolyse, aminolyse et/ou substitution nucléophile.

35

On entend par aminolyse, toute réaction chimique dans laquelle une molécule est scindée en deux parties par réaction d'une molécule d'ammoniac ou d'une amine. Un exemple

général d'aminolyse consiste à remplacer un halogène d'un groupement alkyle par réaction avec une amine, avec élimination d'halogénure d'hydrogène. L'aminolyse peut être utilisée, par exemple, pour une polymérisation ATRP qui produit un copolymère ayant un halogénure en position terminale ou pour une polymérisation RAFT pour transformer la liaison thio, dithio ou trithio introduite dans le copolymère par l'agent de transfert RAFT en fonction thiol.

On peut ainsi introduire une chaîne terminale **I'** par post-fonctionnalisation du copolymère à blocs obtenu par polymérisation séquencée et contrôlée des monomères (m_a) et (m_b) décrite ci-dessus.

La chaîne terminale **I'** comprend, avantageusement, une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, en C_1 à C_{32} , de préférence en C_1 à C_{24} , plus préférentiellement C_1 à C_{10} , encore plus préférentiellement un groupement alkyle, éventuellement substituée par un ou plusieurs groupements contenant au moins un hétéroatome choisi parmi N et O, de préférence N.

Pour une polymérisation ATRP utilisant un halogénure métallique comme catalyseur, cette fonctionnalisation peut, par exemple, être réalisée en traitant le copolymère **IAB** ou **IBA** obtenu par ATRP avec une alkylamine primaire en C_1 à C_{32} ou un alcool en C_1 à C_{32} dans des conditions douces pour ne pas modifier les fonctions présentes sur les blocs **A**, **B** et **I**.

Le groupement ammonium quaternaire du bloc **B** décrit ci-dessus peut être acyclique ou cyclique.

Le groupement ammonium quaternaire acyclique est, avantageusement, choisi parmi les sels quaternaires de trialkylammonium, d'iminium, d'amidinium, de formamidinium, de guanidinium et de biguanidinium, de préférence de trialkylammonium.

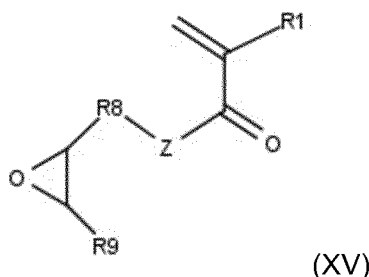
Le groupement ammonium quaternaire cyclique est, avantageusement, choisi parmi les composés hétérocycliques contenant au moins un atome d'azote, en particulier choisi parmi les sels quaternaires de pyrrolinium, de pyridinium, d'imidazolium, de triazolium, de triazinium, d'oxazolium et d'isoxazolium.

Le groupement ammonium quaternaire du bloc **B** est, avantageusement, un ammonium quaternaire, encore plus avantageusement un sel de trialkylammonium quaternaire.

Selon une variante préférée, au moins un des groupements alkyles de l'ammonium quaternaire du bloc B est substitué par un groupement hydroxyle.

Selon un mode de réalisation particulier, le bloc **B** est, de préférence, dérivé d'un monomère (m_b) obtenu par réaction :

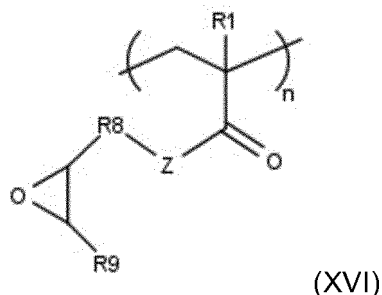
- d'une amine tertiaire de formule $NR_3R_4R_5$ ou $R_6N=R_7$ dans laquelle R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et R_7 sont tels que décrits ci-dessus, et
- d'un monomère intermédiaire (méth)acrylate ou (méth)acrylamide m_i de formule (XV) suivante :



dans laquelle,

Z , R_1 , R_8 et R_9 sont tels que décrits ci-dessus, les variantes préférées de Z , R_1 , R_8 et R_9 selon les formules (II), (V) et (VI) telles que définies ci-dessus sont également des variantes préférées de la formule (XV).

Selon un autre mode de réalisation particulier, le bloc **B** est obtenu par post-fonctionnalisation d'un polymère intermédiaire P_i comprenant au moins un bloc **P** de formule (XVI) suivante :



dans laquelle,

n , Z , R_1 , R_8 et R_9 sont tels que décrits ci-dessus, les variantes préférées de n , Z , R_1 , R_8 et R_9 selon les formules (II), (V), (VI) et (XVII) telle que définies ci-dessus sont également des variantes préférées de la formule (XVI).

La post-fonctionnalisation correspond à la réaction du polymère intermédiaire P_i avec une amine tertiaire de formule $NR_3R_4R_5$ ou $R_6N=R_7$ dans laquelle R_3 , R_4 , R_5 et R_6 , R_7 sont tels que décrit précédemment.

L'amine tertiaire peut, par exemple, être choisie parmi les amines tertiaires acycliques, de préférence les trialkylamines, les guanidines et les imines quaternarisables. L'amine tertiaire est, avantageusement, choisie parmi les trialkylamines, en particulier celles dont les groupements alkyles sont identiques ou différents et choisis, indépendamment, parmi les alkyles en C_1 à C_{18} , de préférence en C_1 à C_{12} , linéaires ou ramifiées, cycliques ou acycliques, de préférence acyclique.

Selon une variante, l'amine tertiaire peut être choisie parmi les amines tertiaires cycliques, de préférence les pyrrolines, pyridines, imidazoles, triazoles, guanidines, imines, triazines, oxazoles et isoxazoles quaternarisables.

Le polymère intermédiaire P_i peut également comprendre au moins un bloc **A** tel que décrit ci-dessus.

Selon un mode de réalisation particulier préféré, le bloc **B** de formule (XII) est obtenu par quaternarisation, selon tout procédé connu, d'une amine tertiaire correspondant au groupement ammonium quaternaire du bloc **B** de formule $NR_3R_4R_5$ ou $R_6N=R_7$ dans laquelle R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et R_7 sont tels que définis ci-dessus.

L'étape de quaternarisation peut être réalisée avant la réaction de copolymérisation, sur un monomère intermédiaire portant l'amine tertiaire par exemple, par réaction avec un halogénure d'alkyle ou un époxyde (oxirane) selon tout procédé connu, suivie éventuellement d'une réaction d'échange d'anion.

L'étape de quaternarisation peut également être réalisée par post-fonctionnalisation d'un polymère intermédiaire portant l'amine tertiaire, par exemple, par réaction avec un halogénure d'alkyle suivie éventuellement d'une réaction d'échange d'anion. On peut citer, à titre d'exemple de quaternarisation, une réaction de post-fonctionnalisation d'un polymère intermédiaire portant l'amine tertiaire, par réaction avec un époxyde (oxirane) selon tout procédé connu.

On préfère copolymériser des monomères intermédiaires portant une fonction amine tertiaire puis dans une seconde étape fonctionnaliser le copolymère intermédiaire obtenu par quaternarisation de l'amine tertiaire présent dans le copolymère intermédiaire, plutôt que de copolymériser des monomères déjà quaternarisés.

En outre, on préférera réaliser la quaternisation faisant intervenir un époxyde.

La composition d'additifs pour carburant peut, avantageusement, comprendre de 5 à 99% massique, de préférence de 10 à 80%, plus préférentiellement de 25 à 70% de copolymère tel que décrit précédemment.

Le composé succinimide

La composition d'additifs pour carburant selon l'invention comprend également au moins un composé chimique sélectionné parmi les succinimides substitués par une chaîne hydrocarbonée.

De préférence, le composé succinimide est substitué par une chaîne hydrocarbonée, de préférence en C_8 - C_{500} , plus préférentiellement de C_{12} - C_{150} .

Plus préférentiellement, le composé succinimide substitué par une chaîne hydrocarbonée est choisi parmi les polyisobutènes succinimides.

Les polyisobutènes succinimides peuvent être obtenus par la réaction d'un acide ou d'un anhydride succinique, substitué par une chaîne polyisobutényle, avec un composé aminé.

De préférence, la chaîne polyisobutényle substituant de l'acide ou de l'anhydride succinique a une masse moléculaire moyenne en nombre allant 200 à 5000 g/mol, de préférence de 400 à 3000, plus préférentiellement de 500 à 2500, encore plus préférentiellement de 800 et 1500, la masse moléculaire moyenne en nombre étant déterminée par chromatographie par perméation de gel (CPG), également appelée chromatographie d'exclusion stérique (CES), à partir du polymère de départ.

La préparation d'anhydrides succiniques substitués par une chaîne polyisobutényle est largement décrite dans la littérature. Les documents US 3,361,673 et US 3,018,250 décrivent par exemple leur préparation par la réaction à haute température entre un polyisobutène et l'anhydride maléique ou encore par la réaction entre un polyisobutène halogéné, notamment chloré, et l'anhydride maléique. On peut également citer le document GB 949,981 qui décrit la préparation de tels composés à partir d'un mélange de polyisobutényle et d'anhydride succinique et dans lequel du chlore est injecté.

Dans tous les cas, le produit obtenu consiste en un mélange complexe de polymères n'ayant pas réagi et d'anhydrides succiniques substitués par une chaîne polyisobutène

dans lesquels le substituant polyisobutényle est lié à au moins l'un des carbones situés en alpha des groupements carbonyles de l'anhydride succinique.

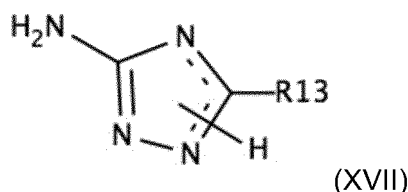
Selon une variante, le composé aminé utilisé pour la préparation du polyisobutène succinimide est l'ammoniac NH_3 .

Selon une variante préférée, le composé aminé utilisé pour la préparation du polyisobutène succinimide est un composé hydrocarboné en $\text{C}_1\text{-C}_{50}$, de préférence en $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ et comprenant au moins une fonction amine, de préférence une fonction amine primaire.

Selon un premier mode de réalisation, la fonction amine est substituée par au moins un hétérocycle éventuellement substitué, ledit hétérocycle comprenant au moins 2 atomes de carbone et au moins 1 atome d'azote, de préférence au moins 2 atomes d'azote, plus préférentiellement au moins trois atomes d'azotes.

De préférence, selon ce premier mode de réalisation, la fonction amine est substituée par un groupement triazole, éventuellement substitué.

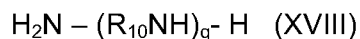
Plus préférentiellement, selon ce premier mode de réalisation, le composé aminé répond à la formule (XVII) suivante :



dans laquelle R_{13} est choisi parmi le groupe consistant en un atome d'hydrogène, un groupement hydrocarboné aliphatique en C_1 à C_8 linéaire ou ramifié, un groupement acide carboxylique ($-\text{CO}_2\text{H}$).

Selon un second mode de réalisation, le composé aminé consiste en une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en $\text{C}_1\text{-C}_{50}$, de préférence en $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ comprenant au moins un groupement amine.

De préférence, selon ce second mode de réalisation, le composé aminé est choisi parmi les polyalkylènepolyamines de formule (XVIII) suivante :

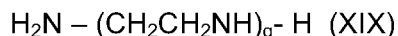


dans laquelle :

- les groupements R_{10} sont choisis de manière indépendante parmi les chaînes alkylènes en C_1-C_5 , de préférence en C_2-C_3 , et
- q est un entier allant de 1 à 10, de préférence de 3 à 5.

5 Selon un mode de réalisation préféré, les groupements R_{10} sont tous identiques.

Encore plus préférentiellement, la polyalkylènepolyamine est choisie parmi les polyéthylènepolyamines de formule (XIX) suivante :



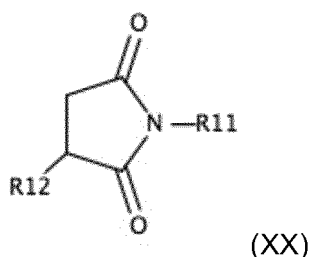
10 dans laquelle q est un entier allant de 1 à 10, de préférence de 3 à 5.

Avantageusement, la polyéthylènepolyamine est choisie parmi l'éthylènediamine, la triéthylènetétramine, la tétraéthylènepentamine et la pentaéthylènehexamine. Plus avantageusement, la polyéthylènepolyamine est la tétraéthylènepentamine.

15 De manière préférée, l'acide succinique ou l'anhydride succinique, substitué par une chaîne polyisobutène, et le composé aminé sont introduits en un ratio molaire allant de 0,2 : 1 à 5 : 1, de préférence allant de 0,2 : 1 à 2,5 : 1, de manière encore plus préférée allant de 1 : 1 à 2 : 1.

20 La réaction entre l'acide ou l'anhydride succinique substitué par une chaîne polyisobutényle et le composé aminé est de préférence mise en œuvre à une température d'au moins 80°C, de préférence à une température allant de 125 à 250°C.

25 De préférence, le composé polyisobutène succinimide répond à la formule (XX) suivante :



dans laquelle :

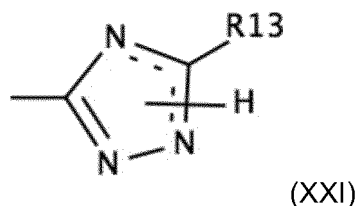
- R_{12} est une chaîne polyisobutényle, et
 - R_{11} est un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné en C_1-C_{50} , de
- 30 préférence en C_2-C_{30} comprenant au moins un atome d'azote.

Selon un premier mode de réalisation, le groupement R_{11} comprend au moins un

hétérocycle, éventuellement substitué, ledit hétérocycle comprenant au moins 2 atomes de carbone et au moins 1 atome d'azote, de préférence au moins 2 atomes d'azote, plus préférentiellement au moins 3 atomes d'azote.

- 5 De préférence, selon ce premier mode de réalisation, le groupement R_{11} consiste en un groupement triazole, éventuellement substitué.

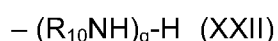
Plus préférentiellement, selon ce premier mode de réalisation, le groupement R_{11} répond à la formule (XXI) suivante :



dans laquelle R_{13} est choisi parmi le groupe consistant en un atome d'hydrogène, un groupement hydrocarboné aliphatique en C_1 à C_8 linéaire ou ramifié, un groupement acide carboxylique ($-\text{CO}_2\text{H}$).

- 15 Selon un second mode de réalisation, le groupement R_{11} consiste en un groupement hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C_1 - C_{50} , de préférence en C_2 - C_{30} et comprenant au moins un groupement amine.

De préférence, selon ce second mode de réalisation, le groupement R_{11} consiste une chaîne polyalkylènepolyamine de formule (XXII) suivante :



dans laquelle :

- les groupements R_{10} sont choisis de manière indépendante parmi les chaînes alkylènes en C_1 - C_5 , de préférence en C_2 - C_3 , et
- 25 - q est un entier allant de 1 à 10, de préférence de 3 à 5.

Il est important de noter que les polyalkylènepolyamines sont disponibles commercialement sous la forme de mélanges complexes comprenant en outre et en faibles quantités des composés cycliques comme les pipérazines. Par conséquent, les additifs détergents de type polyisobutènes succinimides décrits précédemment sont disponibles sous la forme de mélanges pouvant comprendre en outre et de manière minoritaire des polyoléfines n'ayant pas réagi, du solvant de réaction ou encore des sous-produits. Il est courant dans la littérature de désigner ces mélanges sous l'expression

« détergent alkényl succinimide ».

La composition d'additifs pour carburant peut, avantageusement, comprendre de 5 à 99% massique, de préférence de 10 à 80%, plus préférentiellement de 25 à 70% de composé succinimide tel que décrit précédemment.

Avantageusement, dans la composition d'additifs pour carburant selon l'invention, le rapport massique entre le ou les copolymère(s) et le composé succinimide va de 5 : 95 à 95 : 5, de préférence 10 : 90 à 90 : 10.

Utilisations

La composition d'additifs pour carburant décrite ci-dessus est particulièrement avantageuse quand elle est utilisée comme additif détergent dans un carburant liquide de moteur à combustion interne.

On entend par additif détergent pour carburant liquide, un additif qui est incorporé à faible quantité dans le carburant liquide et produit un effet sur la propreté dudit moteur comparativement audit carburant liquide non spécialement additivé.

La composition d'additifs pour carburant décrite ci-dessus est également particulièrement avantageuse quand elle est utilisée comme additif désémulsifiant dans un carburant liquide de moteur à combustion interne.

Par additif désémulsifiant, on entend un additif qui est incorporé à faible quantité dans le carburant liquide et permet d'améliorer la séparation de l'eau et du carburant lorsque ce dernier contient de l'eau.

En particulier, l'utilisation de la composition d'additifs pour carburant selon l'invention dans un carburant liquide permet à la fois de maintenir la propreté d'au moins une des parties internes du moteur à combustion interne et/ou de nettoyer au moins une des parties internes du moteur à combustion interne et permet également d'améliorer la séparation de l'eau et du carburant lorsque ce dernier contient de l'eau.

Par « améliorer la séparation de l'eau et du carburant », on entend accélérer la séparation, et/ou augmenter le taux de séparation du carburant et de l'eau résiduelle présente dans ce carburant comparativement à un carburant dépourvu :

- dudit composé succinimide et/ou

- dudit concentré pour carburant.

Le carburant liquide est avantageusement issu d'une ou de plusieurs sources choisies parmi le groupe consistant en les sources minérales, animales, végétales et synthétiques.

5 On choisira, de préférence, le pétrole comme source minérale.

Le carburant liquide est, de préférence, choisi parmi les carburants hydrocarbonés et les carburants non essentiellement hydrocarbonés, seuls ou en mélange.

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

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

15

Les carburants hydrocarbonés comprennent notamment des distillats moyens de température d'ébullition allant de 100 à 500°C ou les distillats plus légers ayant une température d'ébullition dans la gamme des essences. Ces distillats peuvent par exemple être choisis parmi les distillats obtenus par distillation directe d'hydrocarbures bruts, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, les distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS (en anglais « atmospheric residue desulfuration ») et/ou de viscoréduction, les distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch. Les carburants hydrocarbonés sont typiquement les essences et les gazoles (également appelé carburant Diesel).

20

25

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

30

35

généralement, un RON allant de 90 à 100 et un MON allant de 80 à 90, les RON et MON étant mesurés selon la norme ASTM D 2699-86 ou D 2700-86.

Les gazoles (carburants Diesel) comprennent, en particulier, toutes compositions de carburant pour moteur Diesel disponibles dans le commerce. On peut citer, à titre d'exemple représentatif, les gazoles répondant à la norme NF EN 590.

Les carburants non essentiellement hydrocarbonés comprennent notamment les oxygénés, par exemple les distillats résultant de la conversion BTL (en anglais « biomass to liquid ») de la biomasse végétale et/ou animale, pris seuls ou en combinaison ; les biocarburants, par exemple les huiles et/ou esters d'huiles végétales et/ou animales ; les biodiesels d'origine animale et/ou végétale et les bioéthanol.

Les mélanges de carburant hydrocarboné et de carburant non essentiellement hydrocarboné sont typiquement les gazoles de type B_x ou les essences de type E_x.

On entend par gazole de type B_x pour moteur Diesel, un carburant gazole qui contient x% (v/v) d'esters d'huiles végétales ou animale (y compris huiles de cuisson usagées) transformés par un procédé chimique appelé transestérification, obtenu en faisant réagir cette huile avec un alcool afin d'obtenir des esters d'acide gras (EAG). Avec le méthanol et l'éthanol, on obtient, respectivement, des esters méthyliques d'acides gras (EMAG) et des esters éthyliques d'acides gras (EEAG). La lettre "B" suivie par un nombre indique le pourcentage d'EAG contenu dans le gazole. Ainsi, un B99 contient 99% de EAG et 1% de distillats moyens d'origine fossile (source minérale), le B20, 20% de EAG et 80% de distillats moyens d'origine fossile etc.... On distingue donc les gazoles de type B₀ qui ne contiennent pas de composés oxygénés, des gazoles de type B_x qui contiennent x% (v/v) d'esters d'huiles végétales ou d'acides gras, le plus souvent esters méthyliques (EMHV ou EMAG). Lorsque l'EAG est utilisé seul dans les moteurs, on désigne le carburant par le terme B100.

On entend par essence de type E_x pour moteur par allumage commandé, un carburant essence qui contient x% (v/v) d'oxygénés, généralement de l'éthanol, du bioéthanol et/ou l'éthyl-tertio-butyl-éther (ETBE).

La teneur en soufre du carburant liquide est, de préférence, inférieure ou égale à 5000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 500 ppm, et plus préférentiellement inférieure ou égale à 50 ppm, voire même inférieure à 10 ppm et avantageusement sans soufre.

La composition d'additifs pour carburant décrite ci-dessus est utilisée dans le carburant liquide à une teneur, avantageusement d'au moins 10 ppm, de préférence d'au moins 50 ppm, plus préférentiellement à une teneur de 10 à 5 000 ppm, encore plus préférentiellement de 10 à 1 000 ppm.

Selon un mode de réalisation particulier, l'utilisation d'une composition d'additifs pour carburant telle que décrite précédemment dans le carburant liquide permet de maintenir la propreté d'au moins une des parties internes du moteur à combustion interne et/ou de nettoyer au moins une des parties internes du moteur à combustion interne.

L'utilisation de la composition d'additifs pour carburant dans le carburant liquide permet, en particulier, de limiter ou éviter la formation de dépôts dans au moins une des parties internes dudit moteur (effet « keep-clean » en anglais) et/ou réduire les dépôts existant dans au moins une des parties internes dudit moteur (effet « clean-up » en anglais).

Ainsi, l'utilisation de la composition d'additifs selon l'invention dans le carburant liquide permet, comparativement au carburant liquide non spécialement additivé, de limiter ou éviter la formation de dépôts dans au moins une des parties internes dudit moteur ou réduire les dépôts existant dans au moins une des parties internes dudit moteur.

Avantageusement, l'utilisation de la composition d'additifs pour carburants selon l'invention dans le carburant liquide permet d'observer à la fois les deux effets, limitation (ou empêchement) et réduction de dépôts (effets « keep-clean » et « clean-up »).

On distingue les dépôts en fonction du type de moteur à combustion interne et de la localisation des dépôts dans les parties internes dudit moteur.

Selon un mode de réalisation particulier, le moteur à combustion interne est un moteur à allumage commandé, de préférence à injection directe (DISI en anglais « Direct Injection Spark Ignition engine »). Les dépôts visés sont localisés dans au moins une des parties internes dudit moteur à allumage commandé. La partie interne du moteur à allumage commandé maintenue propre (keep-clean) et/ou nettoyée (clean-up) est, avantageusement, choisie parmi le système d'admission du moteur, en particulier les soupapes d'admission (IVD en anglais « Intake Valve Deposit »), la chambre de combustion (CCD en anglais « Combustion Chamber Deposit » ou TCD en anglais « Total Chamber Deposit ») et le système d'injection de carburant, en particulier les

injecteurs d'un système d'injection indirecte (PFI en anglais « Port Fuel Injector ») ou les injecteurs d'un système d'injection directe (DISI).

Selon un autre mode de réalisation particulier, le moteur à combustion interne est un moteur Diesel, de préférence un moteur Diesel à injection directe, en particulier un moteur Diesel à système d'injection Common-Rail (CRDI en anglais « Common Rail Direct Injection »). Les dépôts visés sont localisés dans au moins une des parties internes dudit moteur Diesel.

Avantageusement, les dépôts visés sont localisés dans le système d'injection du moteur Diesel, de préférence, localisés sur une partie externe d'un injecteur dudit système d'injection, par exemple le nez de l'injecteur et/ou sur une partie interne d'un injecteur dudit système d'injection (IDID en anglais « Internal Diesel Injector Deposits »), par exemple à la surface d'une aiguille d'injecteur.

Les dépôts peuvent être constitués de dépôts liés au phénomène de cokage (« coking » en anglais) et/ou des dépôts de type savon et/ou vernis (en anglais « lacquering »).

La composition d'additifs pour carburant telle que décrite précédemment peut, avantageusement, être utilisée dans le carburant liquide pour réduire et/ou éviter la perte de puissance due à la formation des dépôts dans les parties internes d'un moteur Diesel à injection directe, ladite perte de puissance étant déterminée selon la méthode d'essai moteur normée CEC F-98-08.

La composition d'additifs pour carburant telle que décrite précédemment peut, avantageusement, être utilisée dans le carburant liquide pour réduire et/ou éviter la restriction du flux de carburant émis par l'injecteur d'un moteur Diesel à injection directe au cours de son fonctionnement, ladite restriction de flux étant déterminée selon la méthode d'essai moteur normée CEC F-23-1-01.

Avantageusement, l'utilisation de la composition d'additifs pour carburant telle que décrite ci-dessus permet, comparativement au carburant liquide non spécialement additivé, de limiter ou éviter la formation de dépôts sur au moins un type de dépôts décrits précédemment et/ou réduire les dépôts existant sur au moins un type de dépôts décrits précédemment.

Selon un mode de réalisation particulier, l'utilisation de la composition d'additifs pour carburant décrite ci-dessus permet également de réduire la consommation de carburant du moteur à combustion interne.

- 5 Selon un autre mode de réalisation particulier, l'utilisation de la composition d'additifs pour carburant décrite ci-dessus permet également de réduire les émissions de polluants, en particulier, les émissions de particules du moteur à combustion interne.

- 10 Avantageusement, l'utilisation de la composition d'additifs pour carburant selon l'invention permet de réduire à la fois la consommation de carburant et les émissions de polluants.

La composition d'additifs pour carburant décrite ci-dessus peut être utilisée seule ou en mélange avec d'autres additifs pour carburants sous forme d'un concentré d'additifs.

- 15 La composition d'additifs pour carburant selon l'invention peut être ajoutée dans le carburant liquide au sein d'une raffinerie et/ou être incorporée en aval de la raffinerie et/ou éventuellement, en mélange avec d'autres additifs sous forme d'un concentré d'additifs, encore appelé selon l'usage « package d'additifs ».

- 20 Selon un mode de réalisation, la composition d'additifs pour carburant décrite ci-dessus est utilisée en mélange avec un liquide organique sous forme d'un concentré.

- 25 Selon un mode de réalisation particulier, un concentré pour carburant comprend un ou plusieurs copolymères et un ou plusieurs composés succinimides tels que décrits ci-dessus, en mélange avec un liquide organique.

- 30 Le liquide organique est inerte vis-à-vis du copolymère et du composé succinimide décrits ci-dessus et miscible dans le carburant liquide décrit précédemment. On entend par miscible, le fait que le copolymère, le composé succinimide et le liquide organique forment une solution ou une dispersion de manière à faciliter le mélange de la composition d'additifs selon l'invention dans les carburants liquides selon les procédés classiques d'additivation des carburants.

- 35 Le liquide organique est, avantageusement, choisi parmi les solvants hydrocarbonés aromatiques tels que le solvant commercialisé sous le nom « SOLVESSO », les alcools, les éthers et autres composés oxygénés et les solvants paraffiniques tels que l'hexane, le pentane ou les isoparaffines, seuls ou en mélange.

Le concentré peut, avantageusement, comprendre de 5 à 99% massique, de préférence de 10 à 80%, plus préférentiellement de 25 à 70% de copolymère tel que décrit précédemment.

5

Le concentré peut, typiquement, comprendre de 1 à 95% massique, de préférence de 10 à 70%, plus préférentiellement de 25 à 60% de liquide organique, le reste correspondant au copolymère et au composé succinimide, étant entendu que le concentré peut comprendre un ou plusieurs copolymères et un ou plusieurs composés succinimides tels

10

De façon générale, la solubilité du copolymère dans les liquides organiques et les carburants liquides décrits précédemment dépendra notamment des masses molaires moyennes en poids et en nombre, respectivement M_w et M_n du copolymère. On choisira les masses molaires moyennes M_w et M_n du copolymère de manière à ce que le copolymère soit soluble dans le carburant liquide et/ou le liquide organique du concentré pour lesquels il est destiné.

15

Les masses molaires moyennes M_w et M_n du copolymère peuvent également avoir une influence sur l'efficacité de la composition d'additifs pour carburant selon l'invention comme additif détergent. On choisira donc les masses molaires moyennes M_w et M_n de manière à optimiser l'effet du copolymère, notamment l'effet de détergence (propreté moteur) dans les carburants liquides décrits ci-dessus.

20

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère a, avantageusement, une masse molaire moyenne en poids (M_w) allant de 500 à 30 000 g.mol^{-1} , de préférence de 1000 à 10 000 g.mol^{-1} , plus préférentiellement inférieure ou égale à 4000 g.mol^{-1} , et/ou une masse molaire moyenne en nombre (M_n) allant de 500 à 15 000 g.mol^{-1} , de préférence de 1000 à 10 000 g.mol^{-1} , plus préférentiellement de 3000 à 8000 g.mol^{-1} , encore plus préférentiellement de 3000 à 7000 g.mol^{-1} , en particulier de 4 000 à 5 000 g.mol^{-1} . Selon une variante, la masse molaire moyenne en nombre (M_n) est inférieure ou égale à 4000 g.mol^{-1} . Les masses molaires moyennes en nombre et en poids sont mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC en anglais « Size Exclusion Chromatography »). Les conditions opératoires de la SEC, notamment, le choix du solvant seront choisies en fonction des fonctions chimiques présentes au sein du copolymère

25

30

35

Selon un mode de réalisation particulier, la composition d'additifs pour carburant selon l'invention est utilisée sous forme d'un concentré d'additifs en association avec au moins un autre additif pour carburant de moteur à combustion interne différent du copolymère et du composé succinimide décrits précédemment.

5

Le concentré d'additifs peut, typiquement, comprendre un ou plusieurs autres additifs choisis parmi des additifs détergents différents du copolymère et du composé succinimide décrits ci-dessus, par exemple parmi les agents anti-corrosion, les dispersants, les désémulsifiants différents du composé succinimide décrit ci-dessus, les agents anti-mousse, les biocides, les réodorants, les additifs procétane, les modificateurs de friction, les additifs de lubrification ou additifs d'onctuosité, les agents d'aide à la combustion (promoteurs catalytiques de combustion et de suie), les agents améliorant le point de trouble, le point d'écoulement, la TLF (« Température limite de filtrabilité »), les agents anti-sédimentation, les agents anti-usure et les agents modifiant la conductivité.

15

Parmi ces additifs, on peut citer en particulier :

a) les additifs procétane, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les nitrates d'alkyle, de préférence le nitrate de 2-éthyl hexyle, les peroxydes d'aryle, de préférence le peroxyde de benzyle, et les peroxydes d'alkyle, de préférence le peroxyde de ter-butyle ;

20

b) les additifs anti-mousse, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, et les amides d'acides gras issus d'huiles végétales ou animales. Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP861882, EP663000, EP736590 ;

25

c) Les additifs fluidifiant à froid (CFI en anglais « Cold Flow Improver ») choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'ester insaturé, tels que copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA), éthylène/propionate de vinyle (EVP), éthylène/éthanoate de vinyle (EVE), éthylène/méthacrylate de méthyle (EMMA), et éthylène/fumarate d'alkyle décrits, par exemple, dans les documents US3048479, US3627838, US3790359, US3961961 et EP261957.

30

d) les additifs de lubrification ou agents anti-usure, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, notamment le monooléate de glycérol, et les dérivés d'acides carboxyliques mono- et polycycliques. Des exemples de tels additifs sont donnés dans les documents suivants : EP680506, EP860494, WO98/04656, EP915944, FR2772783, FR2772784.

35

e) les additifs de point de trouble, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les terpolymères oléfine à chaîne longue/ester (méth)acrylique

/maléimide, et les polymères d'esters d'acides fumarique /maléique. Des exemples de tels additifs sont donnés dans FR2528051, FR2528051, FR2528423, EP112195, EP172758, EP271385, EP291367 ;

f) les additifs détergents notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les polyétheramines et les sels d'ammonium quaternaire ; par exemple ceux décrits dans les documents US4171959 et WO2006135881.

g) les additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid choisis dans le groupe constitué par les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle tels que décrits dans EP573490.

Ces autres additifs sont en général ajoutés en quantité allant de 10 à 1 000 ppm (chacun), de préférence de 100 à 1 000 ppm (chacun).

Le rapport molaire et/ou massique entre le monomère m_b et le monomère m_a et/ou entre le bloc **A** et **B** dans le copolymère à blocs décrit ci-dessus sera choisi de manière à ce que le copolymère soit soluble dans le carburant et/ou le liquide organique du concentré pour lesquels il est destiné. De même, ce rapport pourra être optimisé en fonction du carburant et/ou du liquide organique de manière à obtenir le meilleur effet sur la propriété moteur.

L'optimisation du rapport molaire et/ou massique peut être effectuée par des essais de routine accessibles à l'homme du métier.

Le rapport molaire entre le monomère m_b et le monomère m_a ou entre les blocs **A** et **B** dans le copolymère à blocs décrit ci-dessus va, avantageusement, de 1:10 à 10:1, de préférence de 1:2 à 2:1, plus préférentiellement de 1:0,5 à 0,5:2.

Selon un mode de réalisation particulier, une composition de carburant est préparée selon tout procédé connu en additivant le carburant liquide décrit précédemment avec une composition d'additifs pour carburant telle que décrite ci-dessus.

Selon un mode de réalisation particulier, une composition de carburant comprenant :

- (1) un carburant tel que décrit ci-dessus, et
- (2) une composition d'additifs pour carburant telle que décrite précédemment.

Le carburant (1) est, en particulier, choisi parmi les carburants hydrocarbonés et les carburants non essentiellement hydrocarbonés décrits précédemment, pris seuls ou en

mélange.

La combustion de cette composition de carburant comprenant une telle composition d'additifs pour carburant dans un moteur à combustion interne produit un effet à la fois sur la propreté du moteur et sur la désémulsion du carburant comparativement au carburant liquide non spécialement additivé. La combustion de cette composition de carburant permet, en particulier, de prévenir et/ou réduire l'encrassement des parties internes dudit moteur tout en permettant de séparer le carburant de l'eau qu'il contient. Ces effets sur la propreté du moteur et sur la désémulsion du carburant sont tels que décrits précédemment dans le cadre de l'utilisation de la composition d'additifs pour carburant.

Selon un mode de réalisation particulier, la combustion de la composition de carburant comprenant une telle composition d'additifs pour carburant dans un moteur à combustion interne permet également de réduire la consommation de carburant et/ou les émissions de polluants.

La composition d'additifs pour carburant selon l'invention est incorporée, de préférence, à faible quantité dans le carburant liquide décrit précédemment, la quantité de composition d'additifs pour carburant étant suffisante pour produire d'une part un effet détergent et d'autre part un effet désémulsifiant tels que décrits ci-dessus.

La composition de carburant comprend avantageusement au moins 1ppm, de préférence de 10 à 5 000ppm, plus préférentiellement de 20 à 2000ppm, en particulier de 50 à 500ppm de copolymère(s).

La composition de carburant comprend avantageusement de 1 à 1000 ppm, de préférence de 5 à 500 ppm, plus préférentiellement de 10 à 200 ppm, encore plus préférentiellement de 20 à 100 ppm de composés succinimide substitués par une chaîne hydrocarbonée.

Outre la composition d'additifs pour carburant décrite ci-dessus, la composition de carburant peut également comprendre un ou plusieurs autres additifs différents du copolymère et du composé succinimide présents dans la composition d'additifs pour carburant selon l'invention. Ces additifs sont notamment choisis parmi les autres additifs détergents connus, par exemple parmi les agents anti-corrosion, les dispersants, les autres agents désémulsifiants, les agents anti-mousse, les biocides, les réodorants, les additifs procétane, les modificateurs de friction, les additifs de lubrification ou additifs

d'onctuosité, les agents d'aide à la combustion (promoteurs catalytiques de combustion et de suie), les agents améliorant le point de trouble, le point d'écoulement, la TLF, les agents anti-sédimentation, les agents anti-usure et/ou les agents modifiant la conductivité.

- 5 Les additifs différents du copolymère et du composé succinimide présents dans la composition d'additifs pour carburant selon l'invention sont, par exemple, les additifs pour carburant listés ci-dessus.

10 Selon un mode de réalisation particulier, un procédé de maintien de la propreté (keep-clean) et/ou de nettoyage (clean-up) d'au moins une des parties internes d'un moteur à combustion interne comprend la préparation d'une composition de carburant par additivation d'un carburant avec une composition d'additifs pour carburant telle que décrite ci-dessus et la combustion de ladite composition de carburant dans le moteur à combustion interne.

15 Selon un mode de réalisation particulier, le moteur à combustion interne est un moteur à allumage commandé, de préférence à injection directe (DISI).

20 La partie interne maintenue propre et/ou nettoyée du moteur à allumage commandé est, de préférence, choisie parmi le système d'admission du moteur, en particulier les soupapes d'admission (IVD), la chambre de combustion (CCD ou TCD) et le système d'injection de carburant, en particulier les injecteurs d'un système d'injection indirecte (PFI) ou les injecteurs d'un système d'injection directe (DISI).

25 Selon un autre mode de réalisation particulier, le moteur à combustion interne est un moteur Diesel, de préférence un moteur Diesel à injection directe, en particulier un moteur Diesel à systèmes d'injection Common-Rail (CRDI).

30 La partie interne maintenue propre (keep-clean) et/ou nettoyée (clean-up) du moteur Diesel est, de préférence, le système d'injection du moteur Diesel, de préférence une partie externe d'un injecteur dudit système d'injection, par exemple le nez de l'injecteur et/ou une des parties internes d'un injecteur dudit système d'injection, par exemple la surface d'une aiguille d'injecteur.

35 Le procédé de maintien de la propreté (keep-clean) et/ou de nettoyage (clean-up) comprend les étapes successives de :

a) détermination de l'additivation la plus adaptée au carburant, ladite additivation

correspondant à la sélection de la composition d'additifs pour carburant décrite ci-dessus à incorporer en association, éventuellement, avec d'autres additifs pour carburant tels que décrits précédemment et la détermination du taux de traitement nécessaire pour atteindre une spécification donnée relative à la détergence de la composition de carburant.

- 5 b) incorporation dans le carburant de la composition d'additifs pour carburant sélectionnée au taux déterminé à l'étape a) et, éventuellement, des autres additifs pour carburant.

La sélection de la composition d'additifs pour carburant correspond plus particulièrement à la sélection d'une part d'un ou de plusieurs copolymères tels que décrits ci-dessus et d'autre part d'un ou plusieurs composés succinimides tels que décrits précédemment afin
10 de préparer un concentré pour carburant selon l'invention.

Le ou les copolymères et le ou les composés succinimides peuvent être incorporés dans le carburant, seuls ou en mélange, successivement ou simultanément.

- 15 Alternativement, la composition d'additifs pour carburant peut être utilisée sous forme d'un concentré ou d'un concentré d'additifs tel que décrits ci-dessus.

L'étape a) est réalisée selon tout procédé connu et relève de la pratique courante dans le domaine de l'additivation des carburants. Cette étape implique de définir au moins une
20 caractéristique représentative des propriétés de détergence de la composition de carburant.

La caractéristique représentative des propriétés de détergence du carburant dépendra du type de moteur à combustion interne, par exemple Diesel ou par allumage commandé, du
25 système d'injection directe ou indirecte et de la localisation dans le moteur des dépôts visés pour le nettoyage et/ou le maintien de la propreté.

Pour les moteurs Diesel à injection directe, la caractéristique représentative des propriétés de détergence du carburant peut, par exemple, correspondre à la perte de
30 puissance due à la formation des dépôts dans les injecteurs ou la restriction du flux de carburant émis par l'injecteur au cours du fonctionnement dudit moteur.

La caractéristique représentative des propriétés de détergence peut également correspondre à l'apparition de dépôts de type lacquering au niveau de l'aiguille de
35 l'injecteur (IDID).

Des méthodes d'évaluation des propriétés détergente des carburants ont largement été

décrites dans la littérature et relèvent des connaissances générales de l'homme du métier. On citera, à titre d'exemple non limitatif, les essais normalisés ou reconnus par la profession ou les méthodes décrites dans la littérature suivants :

Pour les moteurs Diesel à injection directe :

- 5 - la méthode DW10, méthode d'essai moteur normée CEC F-98-08, pour mesurer de la perte de puissance des moteurs Diesel à injection directe
- la méthode XUD9, méthode d'essai moteur normée CEC F-23-1-01 Issue 5, pour mesurer la restriction de flux de carburant émise par l'injecteur
- la méthode décrite par la demanderesse dans la demande WO2014/029770 page 17
- 10 à 20, pour l'évaluation des dépôts lacquering (IDID), cette méthode étant citée à titre d'exemple et/ou incorporée par référence à la présente demande.

Pour les moteurs par allumage commandé à injection indirecte :

- la méthode Mercedes Benz M102E, méthode d'essai normée CEC F-05-A-93, et
- 15 - la méthode Mercedes Benz M111, méthode d'essai normée CEC F-20-A-98.

Ces méthodes permettent de mesurer les dépôts sur les soupapes d'admission (IVD), les tests étant généralement réalisés sur une essence Eurosuper répondant à la norme EN228.

20 Pour les moteurs par allumage commandé à injection directe :

- la méthode décrite par la demanderesse dans l'article « Evaluating Injector Fouling in Direct Injection Spark Ignition Engines », Mathieu Arondel, Philippe China, Julien Gueit ; Conventional and future energy for automobiles ; 10th international colloquium ; January 20-22, 2015, p.375-386 (Technische Akademie Esslingen par
- 25 Techn. Akad. Esslingen, Ostfildern), pour l'évaluation des dépôts de type coking sur l'injecteur, cette méthode étant citée à titre d'exemple et/ou incorporée par référence à la présente demande.
- la méthode décrite dans le document US20130104826, pour l'évaluation des dépôts de type coking sur l'injecteur, cette méthode étant citée à titre d'exemple et/ou
- 30 incorporée par référence à la présente demande.

Selon un mode réalisation particulier, un procédé de désémulsion d'un carburant comprend :

- 1) la fourniture d'une composition de carburant,
- 35 2) la fourniture d'une composition d'additifs pour carburant telle que décrite ci-dessus,
- 3) l'introduction de la composition d'additifs pour carburant dans la composition de carburant, et

4) la séparation du carburant et de l'eau.

Le procédé de désémulsion du carburant ou de séparation de l'eau du carburant comprend les étapes successives de :

- 5 a') détermination de l'additivation la plus adaptée au carburant, ladite additivation correspondant à la sélection de la composition d'additifs pour carburant décrite ci-dessus à incorporer en association, éventuellement, avec d'autres additifs pour carburant tels que décrits précédemment et la détermination du taux de traitement nécessaire pour atteindre une spécification donnée relative à la désémulsion de la composition de carburant.
- 10 b') incorporation dans le carburant de la composition d'additifs pour carburant sélectionnée au taux déterminé à l'étape a') et, éventuellement, des autres additifs pour carburant.
- c') la séparation de l'eau et du carburant.

15 La sélection de la composition d'additifs pour carburant correspond plus particulièrement à la sélection d'une part d'un ou de plusieurs copolymères tels que décrits ci-dessus et d'autre part d'un ou plusieurs composés succinimides tels que décrits précédemment afin de préparer un concentré pour carburant selon l'invention.

20 Le ou les copolymères et le ou le ou les composés succinimides peuvent être incorporés dans le carburant, seuls ou en mélange, successivement ou simultanément.

Alternativement, la composition d'additifs pour carburant peut être utilisée sous forme d'un concentré ou d'un concentré d'additifs tel que décrits ci-dessus.

25 L'étape a') est réalisée selon tout procédé connu et relève de la pratique courante dans le domaine de l'additivation des carburants. Cette étape implique de définir au moins une caractéristique représentative des propriétés de désémulsion de la composition de carburant.

30 La caractéristique représentative des propriétés de désémulsion peut par exemple correspondre à une mesure du volume de phase aqueuse extraite du carburant selon la norme ASTM D 1094.

35 L'étape c') est également réalisée selon tout procédé connu par l'homme du métier. Par exemple, l'étape c') peut être réalisée par décantation et séparation de la composition de carburant additivée.

La détermination de la quantité de concentré pour carburant à ajouter à la composition de carburant pour atteindre la spécification sera réalisée typiquement par comparaison avec la composition de carburant mais sans la composition d'additifs pour carburant selon l'invention.

5

La détermination de la quantité de copolymère et de la quantité de composé succinimide à ajouter à la composition de carburant pour atteindre les spécifications (étapes a) et a') décrites précédemment) sera réalisée typiquement par comparaison avec la composition de carburant mais sans le copolymère et sans le composé succinimide présents dans la composition d'additifs pour carburant selon l'invention, la spécification donnée relative à la détergence pouvant par exemple être une valeur cible de perte de puissance selon la méthode DW10 ou une valeur de restriction de flux selon méthode XUD9 mentionnée ci-dessus et la spécification donnée relative à la désémulsion pouvant par exemple être un volume de phase aqueuse extraite de la composition de carburant selon la norme ASTM D 1094.

10

15

20

La quantité de copolymère et de composé succinimide peut, également, varier en fonction de la nature et l'origine du carburant, en particulier en fonction du taux de composés à substituants n-alkyle, iso-alkyle ou n-alcényle. Ainsi, la nature et l'origine du carburant peuvent également être un facteur à prendre en compte pour l'étape a).

25

Le procédé de maintien de la propreté (keep-clean) et/ou de nettoyage (clean-up) peut également comprendre une étape supplémentaire après l'étape b) de vérification de la cible atteinte et/ou d'ajustement du taux d'additivation avec la composition d'additifs pour carburant comme additif détergent.

30

La composition d'additifs pour carburant selon l'invention présente des propriétés remarquables en tant qu'additif détergent dans un carburant liquide, en particulier dans un carburant gazole ou essence sans détériorer la désémulsion de l'eau dudit carburant quand ce dernier contient de l'eau.

EXEMPLES

35

Les copolymères utilisés dans la réalisation des exemples peuvent être synthétisés suivant les protocoles décrits dans la partie expérimentale de la demande internationale WO 2017/046526.

Test Moteur XUD9 - Détermination de la perte de débit

Le test XUD9 permet de déterminer la restriction du flux d'un gazole émis par l'injecteur d'un moteur Diesel à préchambre au cours de son fonctionnement, selon la méthode d'essai moteur normée CEC F-23-1-01.

- 5 L'objectif de ce test XUD9 est d'évaluer l'aptitude du gazole et/ou de l'additif et/ou de la composition d'additifs testé(es) à maintenir la propreté, effet dit « Keep Clean », des injecteurs d'un moteur Peugeot XUD9 A/L à quatre cylindres et à injection à préchambre Diesel, en particulier d'évaluer son aptitude à limiter la formation de dépôts sur les injecteurs.
- 10 Les tests sont effectués sur un gazole vierge (GOM B7) répondant à la norme EN590 contenant 7 % (vol/vol) ou (v/v) d'ester méthylique d'acide gras (EMAG) et ledit gazole GOM B7 additivé, noté GOM_x à un taux de traitement d'additif de 50ppm en masse en matière active.
- 15 On débute le test avec un moteur Peugeot XUD9 A/L à quatre cylindres et à injection à préchambre Diesel équipé d'injecteurs propres dont on a déterminé le débit au préalable. Le moteur suit un cycle d'essai déterminé pendant 10 heures et 3 minutes (répétition du même cycle 134 fois). En fin d'essai, le débit des injecteurs est à nouveau évalué. La quantité de carburant nécessaire à l'essai est de 60L. La perte de débit est mesurée sur
- 20 les quatre injecteurs. Les résultats sont exprimés en pourcentage de perte de débit pour différentes levées d'aiguille. Usuellement on compare les valeurs d'encrassement à 0,1 mm de levée d'aiguille car elles sont plus discriminantes et plus précises et répétables (répétabilité < 5%). L'évolution de la perte de débit avant / après essai permet de déduire la perte de débit en pourcentage. Compte tenu de la répétabilité de l'essai, un effet
- 25 détergent significatif est affirmable pour une réduction de perte de débit soit un gain en débit supérieure à 10 points (>10%) par rapport à un carburant vierge.

Test de désémulsion

- 30 Les propriétés de désémulsion d'additifs pour carburant ou de compositions d'additifs pour carburant peuvent être déterminées selon la norme ASTM D 1094.
Le protocole de mesure ci-dessous peut, par exemple, être utilisé pour évaluer les performances de désémulsion du mélange d'additifs selon l'invention ou du concentré pour carburant selon l'invention contenant le composé succinimide.
- 35 *Protocole de mesure :*
20 mL d'une solution tampon aqueuse et 80 mL du carburant à tester sont versés dans une éprouvette graduée de 100mL. L'éprouvette graduée est ensuite agitée pendant 2

minutes avant d'être placée sur une surface plane. Le volume de la phase aqueuse, située dans la partie inférieure de l'éprouvette est ensuite déterminé au bout de 3, 5, 7, 10, 15, 20 et 30 minutes par simple lecture du volume indiqué sur l'éprouvette graduée.

- 5 Les compositions d'additifs selon l'invention présentent des propriétés remarquables en tant qu'additif détergent dans un carburant liquide, en particulier dans un carburant gazole ou essence.

- 10 Les compositions d'additifs selon l'invention sont particulièrement remarquables notamment parce qu'elles sont efficaces comme additif détergent pour une large gamme de carburants liquides et/ou pour un ou plusieurs types de motorisation et/ou contre un ou plusieurs types de dépôt qui se forment dans les parties internes des moteurs à combustion interne.

- 15 En outre, les compositions d'additifs selon l'invention sont particulièrement remarquables car, en plus de leurs propriétés détergentes, ces compositions d'additifs n'affectent pas les propriétés de désémulsion du carburant.

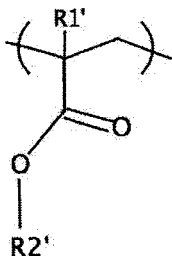
Avantageusement, les compositions d'additifs selon l'invention améliorent les propriétés de désémulsion du carburant.

REVENDEICATIONS

1. Composition d'additifs pour carburant comprenant :

(a) un ou plusieurs copolymère(s) comprenant :

5 - au moins un motif de formule (I) suivante :



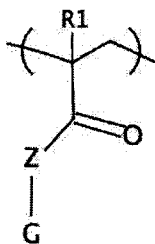
(I)

dans laquelle

 R_1' est choisi parmi l'hydrogène et le groupement méthyle,

10 R_2' est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{34} , un noyau aromatique, un aralkyle comprenant au moins un noyau aromatique et au moins un groupement alkyle en C_1 à C_{34} , et

- au moins un motif de formule (II) suivante :



(II)

dans laquelle

 R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le groupement méthyle,

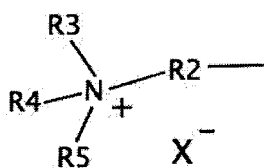
15 Z est choisi parmi l'atome d'oxygène et le groupement $-NR'$ avec R' étant choisi parmi un atome d'hydrogène et les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{12} ,

20 G comprend une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{34} substituée par au moins un groupement ammonium quaternaire et éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyle, le groupement G pouvant également contenir un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et/ou groupements carbonyle

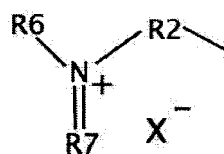
25 (b) de 5 à 99% massique d'au moins un composé sélectionné parmi les succinimides substitués par une chaîne hydrocarbonée.

2. Composition d'additifs pour carburant selon la revendication 1, dans laquelle le

groupement G de la formule (II) est représenté par l'une des formules (III) et (IV) suivantes :



(III)



(IV)

5 dans lesquelles

X^- est choisi parmi les ions hydroxyde, halogénures et les anions organiques, de préférence les anions organiques,

R_2 est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{34} , éventuellement substituées par au moins un groupement hydroxyle, étant entendu que le groupement R_2 est relié à Z dans la formule (II),

R_3 , R_4 et R_5 sont identiques ou différents et choisis, indépendamment, parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{18} , étant entendu que les groupements alkyles R_3 , R_4 et R_5 peuvent contenir un ou plusieurs groupements choisis parmi : un atome d'azote, un atome d'oxygène et un groupement carbonyle et que les groupements R_3 , R_4 et R_5 peuvent être reliés ensemble deux à deux pour former un ou plusieurs cycles,

R_6 et R_7 sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{18} , étant entendu que les groupements R_6 et R_7 peuvent contenir un ou plusieurs groupements choisis parmi : un atome d'azote, un atome d'oxygène et un groupement carbonyle et que les groupements R_6 et R_7 peuvent être reliés ensemble pour former un cycle.

3. Composition d'additifs pour carburant selon la revendication 2, dans laquelle le groupement G de la formule (II) est représenté par la formule (III) dans laquelle :

- X^- est choisi parmi les anions organiques, de préférence les bases conjuguées des acides carboxyliques,

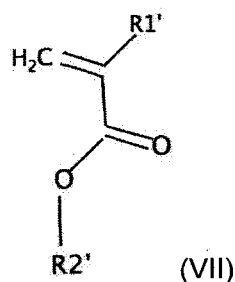
- R_2 est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{34} , de préférence les groupements alkyles en C_1 à C_{18} ,

- R_3 , R_4 et R_5 sont identiques ou différents et choisis, indépendamment, parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{18} , éventuellement substituées par au moins un groupement hydroxyle, étant entendu qu'au moins un des groupements R_3 , R_4 et R_5 contient au moins un groupement hydroxyle.

4. Composition d'additifs pour carburant selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,

dans lequel le ou les copolymère(s) sont exclusivement constitués de motifs de formule (I) et de motifs de formule (II).

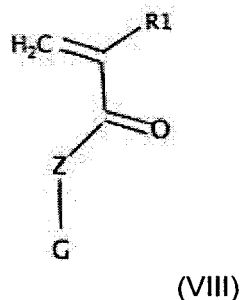
5. Composition d'additifs pour carburant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le copolymère est obtenu par copolymérisation d'au moins :
- un monomère apolaire (m_a) répondant à la formule suivante (VII) :



dans laquelle

R_1' et R_2' sont tels que définis à la revendication 1,

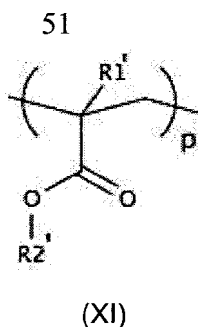
- un monomère polaire (m_b) choisi parmi ceux de formule (VIII) suivante :



dans laquelle

R_1 , Z et G sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3.

6. Composition d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le copolymère est un copolymère à blocs.
7. Composition d'additifs selon la revendication 6, dans laquelle le copolymère à blocs comprend au moins un bloc **A** et au moins un bloc **B**.
8. Composition d'additifs pour carburant selon la revendication 7, dans laquelle le copolymère est un copolymère à blocs comprenant :
- un bloc A répondant à la formule (XI) suivante :

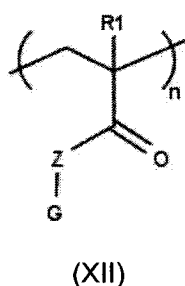


dans laquelle

p est un entier allant de 2 à 100,

5 R_1' et R_2' sont tels que définis dans la revendication 1.

- un bloc B répondant à la formule (XII) suivante :



dans laquelle

10 n est un entier allant de 2 à 40,

R_1 , Z et G sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 4.

9. Composition d'additifs pour carburant selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,
dans laquelle le composé succinimide substitué par une chaîne hydrocarbonée est
15 sélectionné parmi les polyisobutènes succinimides.

10. Composition d'additifs pour carburant selon l'une quelconque des revendications
précédentes, dans laquelle le ratio massique entre le ou les copolymères et le composé
succinimide va de 5 :95 à 95 :5, de préférence de 10 :90 à 90 :10.

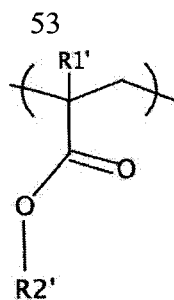
20 11. Concentré pour carburant comprenant une composition d'additifs selon l'une quelconque
des revendications 1 à 10, en mélange avec un liquide organique, ledit liquide organique
étant inerte vis-à-vis du ou des copolymères et du composé succinimide et miscible audit
carburant.

25 12. Composition de carburant comprenant :

(1) un carburant issu d'une ou de plusieurs sources choisies parmi le groupe consistant en
les sources minérales, animales, végétales et synthétiques, et

(2) une composition d'additifs pour carburant telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

- 5 **13.** Composition de carburant selon la revendication 12, comprenant au moins 5ppm de copolymère(s).
- 10 **14.** Composition de carburant selon l'une des revendications 12 et 13, dans laquelle le composé succinimide est présent en une quantité allant de 1 à 1 000 ppm, de préférence allant de 5 à 500 ppm, plus préférentiellement allant de 10 à 200 ppm, et encore plus préférentiellement allant de 20 à 100 ppm.
- 15 **15.** Composition de carburant selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, dans laquelle le ou les copolymères sont présents en une quantité allant de 1 à 1 000 ppm, de préférence allant de 5 à 500 ppm, plus préférentiellement allant de 10 à 200 ppm, et encore plus préférentiellement allant de 20 à 100 ppm.
- 20 **16.** Composition de carburant selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans laquelle le carburant (1) est choisi parmi les carburants hydrocarbonés, les carburants non essentiellement hydrocarbonés et leurs mélanges.
- 25 **17.** Utilisation d'une composition d'additifs pour carburant telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 10, comme additif détergent dans un carburant liquide de moteurs à combustion interne, ladite composition d'additifs pour carburant étant utilisée seule ou sous forme d'un concentré tel que défini à la revendication 11.
- 30 **18.** Utilisation selon la revendication 17, dans laquelle la composition d'additifs pour carburant est utilisée dans le carburant liquide pour :
 - maintenir la propreté et/ou nettoyer au moins une des parties internes dudit moteur à combustion interne, et/ou
 - réduire la consommation de carburant du moteur à combustion interne, et/ou
 - réduire les émissions de polluants, en particulier, les émissions de particules du moteur à combustion.
- 35 **19.** Utilisation pour améliorer la séparation de l'eau et du carburant lorsque ce dernier contient de l'eau, d'une composition d'additif pour carburant comprenant :
 - (a) un ou un ou plusieurs copolymère(s) comprenant :
 - au moins un motif de formule (I) suivante :



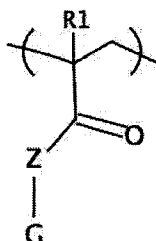
(I)

dans laquelle

R_1' est choisi parmi l'hydrogène et le groupement méthyle,

5 R_2' est choisi parmi les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{34} , un noyau aromatique, un aralkyle comprenant au moins un noyau aromatique et au moins un groupement alkyle en C_1 à C_{34} , et

- au moins un motif de formule (II) suivante :



(II)

dans laquelle

R_1 est choisi parmi l'hydrogène et le groupement méthyle,

Z est choisi parmi l'atome d'oxygène et le groupement $-NR'$ avec R' étant choisi parmi un atome d'hydrogène et les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{12} ,

15 G comprend une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{34} substituée par au moins un groupement ammonium quaternaire et éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyle, le groupement G pouvant également contenir un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et/ou groupements carbonyle,

20 (b) au moins un composé sélectionné parmi les succinimides substitués par une chaîne hydrocarbonée.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

WO 2017/046526 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 23 mars 2017 (2017-03-23)

US 4 171 959 A (VARTANIAN PAUL F [US]) 23 octobre 1979 (1979-10-23)

WO 2006/135881 A2 (LUBRIZOL CORP [US]; BARTON WILLIAM [GB]; DAVIES MARK C [GB]; MORETON D) 21 décembre 2006 (2006-12-21)

US 2016/160144 A1 (BOEHNKE HARALD [DE] ET AL) 9 juin 2016 (2016-06-09)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT