

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 janvier 2016 (28.01.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/012345 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10L 1/185 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2015/066305

(22) Date de dépôt international :
16 juillet 2015 (16.07.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
EP1417 24 juillet 2014 (24.07.2014) FR

(71) Déposant : RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 25 rue de
Clichy, 75009 Paris (FR).

(72) Inventeurs : MIGNANI, Gérard; 2, rue des Frères Lu-
mières, 69008 Lyon (FR). PERRET, Nicolas; 10 Promé-
nade des Magnauds, 38080 Saint Alban de Roche (FR).

(74) Mandataires : CORDIER, Pascal et al.; RHODIA OPE-
RATIONS, 40 rue de la Haie Coq, 93306 Aubervilliers
(FR).

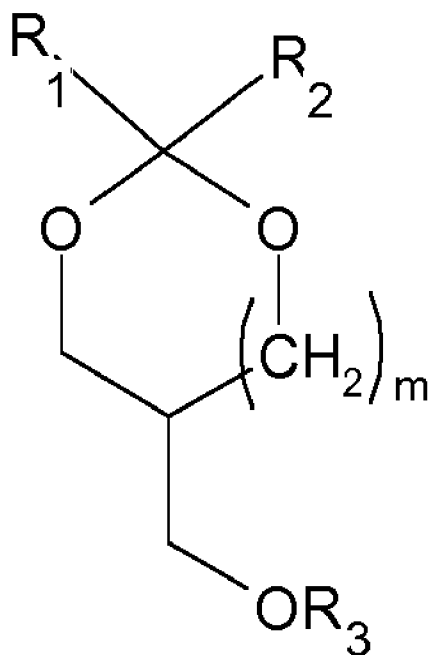
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP,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

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

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : CYCLIC ACETAL DERIVATIVES AS ANTI-SOOT ADDITIVES FOR AN AVIATION FUEL

(54) Titre : DÉRIVÉS ACÉTALS CYCLIQUES À TITRE D'ADDITIFS ANTI-SUIES POUR UN CARBURANT D'AVIATION



(I)

(57) Abstract : The present invention relates to the use of a compound of formula (I) in which m is equal to 0 or 1; R₁ and R₂ represent, independently of one another, a group selected from a hydrogen atom, a linear or branched C₁₋₂₀alkyl or C₂₋₂₀alkenyl group, an aryl group in particular a phenyl; R₃ represents a hydrogen atom, or an A-R₄ group in which A represents a covalent bond, a -C(O)- group or -C(O)-O- group; and R₄ represents a linear or branched C₁₋₂₀-alkyl group optionally interrupted by one or more oxygen atoms, one or more -O-C(O)-O- groups and/or one or more -C(O)O- groups; and optionally substituted by one or more 3- to 6-membered heterocycloalkyl groups containing from 1 to 3 oxygen atoms; as anti-soot additive for an aviation fuel. The invention also relates to an aviation fuel composition comprising at least one compound of formula (I).

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation d'un composé de formule (I) dans laquelle m vaut 0 ou 1; R₁ et R₂

[Suite sur la page suivante]

WO 2016/012345 A1



Publiée :

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

₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupe C₁₋₂₀-alkyle ou C₂₋₂₀-alcényle, linéaires ou ramifiés, un groupe aryle en particulier un phényle; R₃ représente un atome d'hydrogène, ou un groupe A-R₄, dans lequel A représente une liaison covalente, un groupe -C(O)- ou un groupe -C(O)-O-; et R₄ représente un groupe C₁₋₂₀-alkyle, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, un ou plusieurs groupements -O-C(O)-O- et/ou un ou plusieurs groupements -C(O)O-; et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hétérocycloalkyles de 3 à 6 chaînons et renfermant de 1 à 3 atomes d'oxygène; à titre d'additif anti-suies pour un carburant d'aviation. L'invention concerne également une composition de carburant d'aviation comprenant au moins un composé de formule (I).

Dérivés acétals cycliques à titre d'additifs anti-suies pour un carburant d'aviation

La présente invention a pour objet l'utilisation de nouveaux composés polyoxygénés, plus précisément de dérivés acétals cycliques, à titre d'additifs anti-suies pour des carburants d'aviation, en particulier des carburants destinés à des moteurs d'avions à turbine, plus connus sous l'appellation « jet-fuels » en langue anglaise.

L'amélioration de la qualité de l'air est aujourd'hui une préoccupation majeure de tous les pays industrialisés. Parmi les polluants référencés, l'émission, lors de la combustion de carburant, de particules carbonées, plus communément appelées « suies », demeure un problème majeur pour l'environnement et la santé.

D'une manière générale, la formation des suies est liée à un déficit local en oxygène au cours de la combustion du carburant. Les mécanismes conduisant à la formation de ces particules de suies sont encore mal connus. Ils font intervenir des réactions complexes de nucléation, croissance de surface des particules et coagulation. Plus précisément, les macromolécules formées par pyrolyse ou oxydation des hydrocarbures se condensent pour donner des noyaux de carbone de diamètre inférieur à 2 nm. Sur ce noyau, sont alors adsorbées des particules issues de la phase gazeuse, tels que des composés aromatiques polycycliques ou des dioxines. Enfin, l'agglomération de ces noyaux carbonés primaires forme un ensemble de particules de taille comprise entre 10 et 300 nm en sortie d'échappement.

Des études ont montré que les particules de suies sont l'une des causes de la dégradation de la qualité de l'air, et qu'elles participent au phénomène de réchauffement climatique. Il a également été avancé que les particules de suies sont néfastes pour la santé, et plus particulièrement qu'elles seraient cancérogènes pour l'homme.

Pour ces raisons de santé et d'environnement, la limitation des émissions de suies demeure un enjeu important.

Actuellement, dans le domaine des véhicules à moteurs Diesel, le recours à des filtres à particules permet de réduire les émissions de particules de suies en sortie du pot d'échappement et d'atteindre les normes réglementaires et de santé en vigueur. Différentes technologies de filtres, dits à régénération, ont ainsi été développées pour collecter les particules de suies, et éliminer les suies ainsi piégées afin de régénérer la perte de charge des filtres.

Pour des raisons évidentes, il est préférable de développer des moyens permettant, non pas de collecter et d'éliminer les suies, mais de réduire, voire d'empêcher leur formation.

5 A cet effet, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le domaine automobile, en particulier pour des carburants Diesel, et proposent de réduire la formation des suies *via* l'ajout d'additifs polyoxygénés.

Par exemple, diverses études ([1], [2]) analysent l'influence de la mise en œuvre dans des carburants automobiles diesel, du diméthyle carbonate (DMC) ou diéthyle carbonate (DEC) sur la libération des fumées, du monoxyde de carbone ou encore des
10 oxydes d'azote.

Egalement, Guo *et al.* proposent l'ajout, dans des carburants diesel, du di(2-éthoxyéthyl)carbonate ([3], [4]) ou du méthyl 2-éthoxyéthyl carbonate [5], pour réduire la formation des particules de fumée.

Il a également été proposé pour réduire la formation de suies et de fumées
15 émises par les moteurs Diesel, divers composés de type (poly)éthers, tels que des composés alkyl éther d'alkylène glycol (US 3, 594,136), polyoxaalcanes (US 2010/0005707), polyoxyméthylène di(alkyl polyglycol) éthers (US 2011/0131871) ou encore dialkyl éthers de glycols (GB 1,246,853).

En revanche, peu d'études ont trait au domaine des carburants d'aviation. Or,
20 le problème d'émission des suies se rencontre également dans le domaine des carburants utilisés dans l'aéronautique, principalement lors du décollage des avions (poussée maximale).

Par « carburant d'aviation », on entend un carburant destiné à un usage dans un aéronef, en particulier un avion, et satisfaisant aux spécifications internationales établies
25 pour les carburants d'aviation telles qu'évoquées dans la suite du texte.

Les carburants d'aviation, en particulier les carburants destinés au fonctionnement des moteurs d'avions à turbine (turboréacteur, turbopropulseur), communément appelés « carburéacteurs », et plus connus sous les appellations en langue anglaise « jet-fuels » ou « Aviation Turbine Fuels » (ATF), sont des mélanges à base de
30 kérosène, seul ou en mélange avec une essence, distincts des carburants Diesel utilisés dans le domaine automobile. Ils doivent satisfaire à des spécifications très strictes en raison de leurs contraintes particulières d'utilisation. Notamment, la performance du carburant

dans des conditions de très basses températures est l'une des préoccupations majeures dans le domaine des jet-fuels, en particulier pour réduire le risque de colmatage lié à la précipitation de composés à basse température.

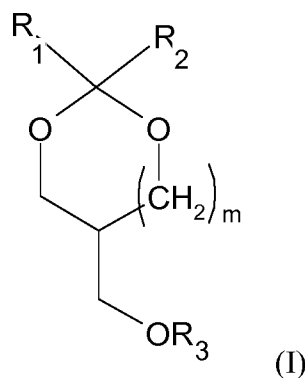
5 La présente invention vise précisément à fournir de nouveaux additifs, appropriés pour une mise en œuvre dans des carburants d'aviation, et permettant de réduire la formation des suies.

Comme évoqué précédemment, de tels additifs doivent répondre aux exigences strictes rencontrées dans le domaine des carburants d'aviation. Ainsi, en plus d'être
10 solubles dans la formulation de carburant, il est impératif que ces additifs n'induisent pas une élévation du point de fusion de la formulation de carburant dans laquelle ils sont mis en œuvre, ce qui, pour des raisons évidentes, pourrait avoir des conséquences dramatiques. Les carburants d'aviation doivent ainsi conserver un point de fusion très bas pour supporter des conditions de température extrêmes aux altitudes élevées.

15 En outre, il est préférable que ces additifs n'abaissent pas le pouvoir calorifique des carburants.

Enfin, il importe que ces additifs, lors de la combustion du carburant d'aviation n'entraînent pas la formation de dérivés toxiques ou polluants annexes et, dans le cas de carburants d'aviation pour moteurs à turbine, n'induisent pas la formation de couches
20 polymériques ou métalliques à la surface de la turbine.

Selon un premier de ses aspects, l'invention a ainsi pour objet l'utilisation d'un composé de formule (I) :



25 dans laquelle :

- m vaut 0 ou 1 ;

- R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi parmi un atome d'hydrogène ; un groupe C₁₋₂₀-alkyle ou C₂₋₂₀-alcényle, en particulier C₁₋₂₀-alkyle, linéaires ou ramifiés ; un groupe aryle ayant de 5 à 10 atomes de carbone, en particulier un phényle ;

5 - R₃ représente un groupe choisi parmi :

- un atome d'hydrogène, et
- un groupe -A-R₄, dans lequel :

A représente une liaison covalente, un groupe -C(O)- ou un groupe -C(O)-O- ; et

10 R₄ représente un groupe C₁₋₂₀-alkyle, en particulier C₁₋₁₂-alkyle, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, un ou plusieurs groupements -O-C(O)-O- et/ou un ou plusieurs groupements -C(O)O- ; et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hétérocycloalkyles de 3 à 6 chaînons et renfermant de 1 à 3 atomes d'oxygène, en particulier un groupe dioxolane ou dioxane,
15 lesdits groupes hétérocycloalkyles pouvant être éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes C₁₋₆-alkyle et/ou oxo ;
à titre d'additif anti-suies pour un carburant d'aviation.

Par « additif anti-suies », on entend un composé qui, mis en œuvre dans un carburant, en particulier un carburant d'aviation, permet de réduire la formation de suies
20 lors de la combustion du carburant.

Certes, des composés de type carbonates d'acétals de glycérol ont déjà été proposés dans le document EP 1 321 503 comme additifs pour réduire l'émission de polluants dans des carburants pour moteur Diesel.

Toutefois, à la connaissance des inventeurs, il n'a jamais été proposé de mettre
25 en œuvre ces composés polyoxygénés pour réduire la formation des suies dans un carburant d'aviation.

De manière inattendue, les inventeurs ont découvert que ces dérivés acétals cycliques s'avèrent efficaces à titre d'additifs anti-suies dans une formulation de carburant d'aviation, en particulier de jet-fuel, voire même présentent une performance en termes de
30 réduction des suies améliorée comparativement à leur efficacité dans un carburant Diesel.

L'invention a également pour objet, selon un autre de ses aspects, une composition de carburant d'aviation, en particulier de carburant pour moteurs d'avion à

turbine (« jet fuel »), comprenant au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention.

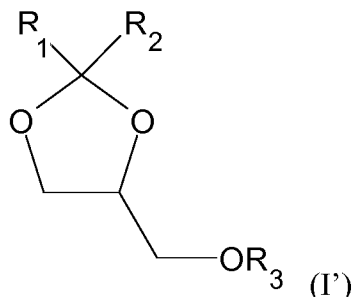
Dans le cadre de l'invention, on entend par :

- 5 - C_{t-z} où t et z peuvent prendre les valeurs de 1 à 20, une chaîne carbonée pouvant avoir de t à z atomes de carbone, par exemple C_{1-3} une chaîne carbonée qui peut avoir de 1 à 3 atomes de carbone ;
- alkyle, un groupe aliphatique saturée, linéaire ou ramifié ; par exemple un groupe C_{1-6} -alkyle représente une chaîne carbonée de 1 à 6 atomes de carbone, linéaire ou
- 10 ramifiée, plus particulièrement un méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle ;
- alkylène, un groupe alkyle divalent, linéaire ou ramifié ; par exemple un groupe C_{1-3} -alkylène représente une chaîne carbonée divalente de 1 à 3 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, par exemple un méthylène, éthylène, 1-méthyléthylène, propylène ;
- 15 - alcényle, un groupe aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant au moins une insaturation ; par exemple un groupe C_{2-4} -alcényle représente une chaîne carbonée, linéaire ou ramifiée, comprenant de 2 à 4 atomes de carbone et comportant 1 ou 2 insaturations.
- hétérocycloalkyle, un groupe alkyle cyclique de 3 à 6 chaînons contenant de 1 à 3
- 20 atomes d'oxygène. A titre d'exemple de groupe hétérocycle à 5 chaînons, on peut citer un groupe dioxolane, en particulier le 1,3-dioxolane.
- aryle, un groupe aromatique monocyclique ou bicyclique contenant de 5 à 10 atomes de carbone. De préférence, le groupe aryle est le phényle.

Au sens de la présente invention, il est à noter que les termes « allant de ... à ... » et « compris entre ... et ... » signifient que les bornes sont incluses, sauf mention contraire.

Sauf indication contraire, l'expression « comportant/comprenant un(e) » doit être comprise comme « comportant/comprenant au moins un(e) ».

30 Parmi les composés de formule générale (I), un sous-groupe de composés est constitué des composés pour lesquels m vaut 0, autrement dit des composés de formule (I') suivante :



dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 sont tels que définis précédemment.

Selon un mode de réalisation particulier, R_1 et R_2 , dans la formule (I) ou (I') précitée, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi parmi un atome d'hydrogène ; un groupe C_{1-4} -alkyle, en particulier méthyle ; ou un phényle.

De préférence, R_1 et R_2 représentent tous les deux un groupe méthyle.

Selon un mode de réalisation particulier, les composés selon l'invention sont de formule (I) ou (I') précitée, dans laquelle R_3 représente un groupe choisi parmi :

- un atome d'hydrogène, ou
- un groupe $-A-R_4$, dans lequel :
 - A représente une liaison covalente ou un groupe $-C(O)-$; et
 - R_4 représente un groupe C_{1-20} -alkyle, en particulier C_{1-12} -alkyle, et

plus particulièrement C_{1-8} -alkyle, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, un ou plusieurs groupements $-O-C(O)-O-$ et/ou un ou plusieurs groupements $-C(O)O-$; et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hétérocycloalkyles de 4 à 6 chaînons et renfermant de 1 à 3 atomes d'oxygène, en particulier un groupe dioxolane ou dioxane, lesdits groupes hétérocycloalkyles pouvant être éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes C_{1-4} -alkyle, en particulier méthyle.

Un sous-groupe de composés particulièrement préférés est constitué des composés de formule (I) ou (I') précitée, dans laquelle R_3 représente un groupe choisi parmi :

- un atome d'hydrogène ;
- un groupe $-C(O)-O-R_7$ ou $-C(O)-R_7$, avec R_7 représentant un groupe C_{1-4} -alkyle, en particulier méthyle ou éthyle ; et

- 5 ◦ un groupe C₁₋₁₂-alkyle, en particulier C₁₋₈-alkyle, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, un ou plusieurs groupements –O-C(O)-O- et/ou un ou plusieurs groupements –C(O)O- ; et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hétérocycloalkyles de 4 à 6 chaînons et renfermant de 1 à 3 atomes d'oxygène, en particulier un groupe dioxolane ou dioxane, lesdits groupes hétérocycloalkyles pouvant être éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes C₁₋₄-alkyle, en particulier méthyle.

De préférence, R₃ représente un groupe choisi parmi :

- 10 - un atome d'hydrogène ;
- un groupe –C(O)-R₇, avec R₇ représentant un groupe C₁₋₄-alkyle, en particulier méthyle ou éthyle ; et
- un groupe C₁₋₁₂-alkyle, en particulier C₁₋₈-alkyle, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène ; et étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hétérocycloalkyles de 4 à 6 chaînons et renfermant de 1 à 3 atomes d'oxygène, en particulier un groupe dioxolane ou dioxane, lesdits groupes hétérocycloalkyles pouvant être éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes C₁₋₄-alkyle, en particulier méthyle.

20 Selon un mode de réalisation particulier, R₃ représente un groupe C₁₋₄-alkyle, en particulier méthyle, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hétérocycloalkyles de 4 à 6 chaînons et renfermant de 1 à 3 atomes d'oxygène, lesdits groupes hétérocycloalkyles pouvant être éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes C₁₋₄-alkyle.

25 Selon un autre mode de réalisation particulier, R₃ représente un groupe C₃₋₁₂-alkyle, en particulier C₄₋₇-alkyle, interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hétérocycloalkyles de 4 à 6 chaînons et renfermant de 1 à 3 atomes d'oxygène, lesdits groupes hétérocycloalkyles pouvant être éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes C₁₋₄-alkyle.

30 De préférence, ledit groupe hétérocycloalkyle est choisi parmi le 1,3-dioxane, 1,3-dioxolane, le 2,2-diméthyl-1,3-dioxane et 2,2-diméthyl-1,3-dioxolane.

Selon un mode de réalisation particulier, au moins l'un des R_1 , R_2 et R_3 , en particulier R_3 , comporte un enchaînement linéaire, de préférence saturée, d'au moins 6 atomes de carbone, en particulier d'au moins 8 atomes de carbone, plus particulièrement d'au moins 10 atomes de carbone et de préférence de 10 à 15 atomes de carbone, ledit enchaînement pouvant être interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène.

De manière avantageuse, de tels composés confèrent au carburant dans lequel ils sont mis en œuvre, outre de bonnes propriétés anti-suies, des propriétés de lubrification à chaud.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, R_3 dans la formule générale (I) ou (I') précitée est différent du groupement $-C(O)-O-C_2H_5$.

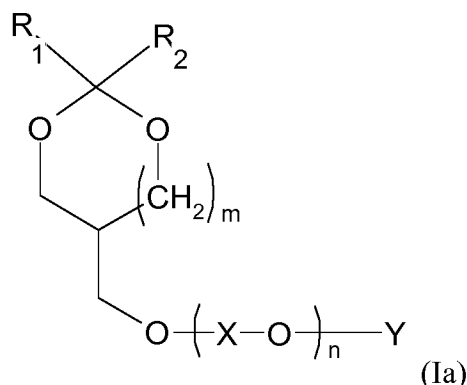
Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, R_3 comporte au moins un motif polyéther.

En particulier, le motif polyéther peut être de type $\left(X-O \right)_n$ dans lequel :

- X, identiques ou différents, représentent un groupe C_{1-4} -alkylène, en particulier C_{1-3} -alkylène, de préférence X représentent $-(CH_2)_2-$ et/ou $-(CH_2-CH(CH_3))-$; et
- n est un entier allant de 2 à 10, en particulier de 2 à 8 et plus particulièrement de 2 à 4.

En particulier, R_3 peut par exemple comporter au moins un motif polyéthylène glycol (X représente un groupe $-(CH_2)_2-$) et/ou un motif polypropylène glycol (X représente un groupe $-(CH_2-CH(CH_3))-$).

Parmi les composés de formule (I) précitée, un sous-groupe de composés est ainsi constitué des composés de formule (Ia) suivante :



dans laquelle :

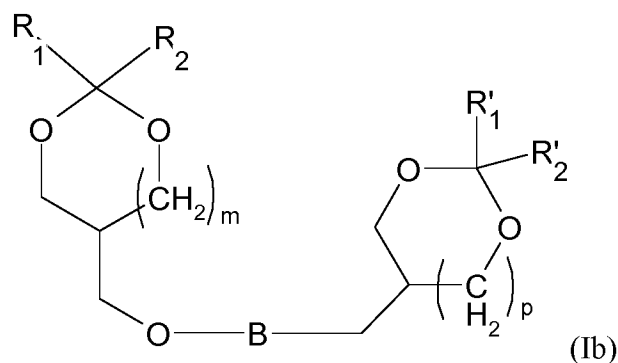
- R_1 et R_2 sont tels que définis selon l'une quelconque des définitions précitées ;

- m vaut 0 ou 1, de préférence m vaut 0 ;
- Y représente un groupe C₁₋₄-alkyle, en particulier méthyle ou éthyle, portant éventuellement un groupe hétérocycloalkyle de 3 à 6 chaînons et renfermant de 1 à 3 atomes d'oxygène, en particulier un groupe dioxolane ou dioxane, ledit groupe hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes C₁₋₄-alkyle, en particulier méthyle; et
- X et n sont tels que définis précédemment.

Selon un mode de réalisation particulier, Y représente un groupe C₁₋₄-alkyle, en particulier méthyle ou éthyle.

- 10 Selon un autre mode de réalisation particulier, Y représente un méthyle portant un groupe 1,3-dioxane, 1,3-dioxolane, 2,2-diméthyl-1,3-dioxane ou 2,2-diméthyl-1,3-dioxolane.

- 15 Parmi les composés de formule (I) précitée, un autre sous-groupe de composés est constitué des composés de formule (Ib) suivante :



dans laquelle :

- R₁ et R₂ sont tels que définis selon l'une quelconque des définitions précitées, en particulier R₁ et R₂ représentent un méthyle ;
- 20 - R'₁ et R'₂, identiques ou différents, sont définis comme pour R₁ et R₂ selon l'une quelconque des définitions précitées, en particulier R'₁ et R'₂ représentent un méthyle ;
- B représente une liaison covalente ou un groupe C₁₋₁₀-alkylène, en particulier C₁₋₇-alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, un ou plusieurs groupements -O-C(O)-O- et/ou un ou plusieurs groupements -C(O)O- ;
- 25 - m vaut 0 ou 1, en particulier m vaut 0 ; et

- p vaut 0 ou 1, en particulier p vaut 0.

Selon un mode de réalisation particulier, m et p dans la formule (Ib) précitée sont identiques, et de préférence valent 0.

Selon un mode de réalisation particulier, B représente une liaison covalente.

- 5 Selon un autre mode de réalisation particulier, B représente un groupe C₃₋₈-alkylène, en particulier C₃₋₇-alkylène, linéaire, interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène.

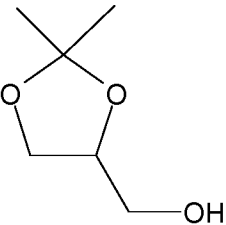
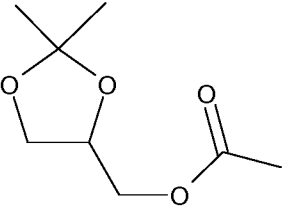
Selon encore un autre mode de réalisation particulier, B représente un motif polyéther de type -(X-O)_n , avec X et n étant tels que définis précédemment.

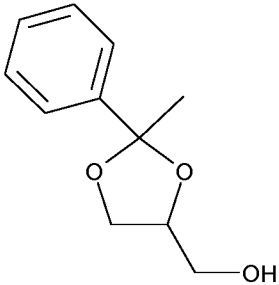
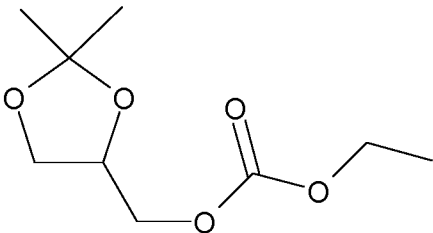
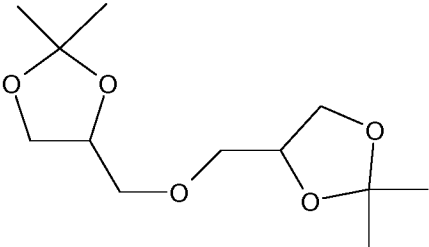
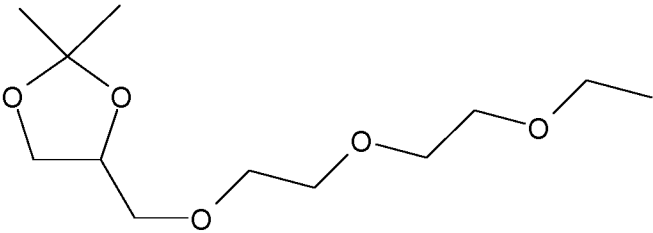
10

Parmi les composés de formule générale (I), un sous-groupe de composés est constitué par les composés de formule générale (I) dans laquelle à la fois m et/ou R₁ et/ou R₂ et/ou R₃ sont tels que définis dans les sous-groupes et modes particuliers ci-dessus.

- 15 Parmi les composés de formule (I), on peut notamment citer les dérivés suivants, rassemblés dans le tableau 1 suivant.

TABLEAU 1

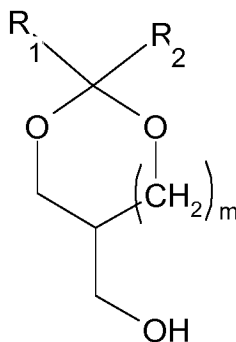
n°1	
n°2	

n°3	
n°4	
n°5	
n°6	

Il est entendu que les composés spécifiques n°1 à n°6 présentés ci-dessus sont uniquement donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

Les dérivés acétals cycliques peuvent être disponibles dans le commerce ou
 5 préparés selon des méthodes de synthèse décrites dans la littérature et connues de l'homme du métier.

En particulier, les acétals cycliques selon l'invention peuvent être préparés à partir d'acétals de glycérol de structure générale :



Les acétals du glycérol peuvent être eux-mêmes préparés selon des méthodes de synthèse connues de l'homme du métier, en particulier par réaction, généralement en milieu acide, d'un aldéhyde ou d'une cétone sur le glycérol ou par réaction de transacétalisation, comme par exemple décrit dans le document EP 1 321 503.

Application dans un carburant d'aviation

Les acétals cycliques de formule (I) conformes à l'invention peuvent être utilisés à titre d'additifs anti-suies dans une formulation de carburant d'aviation.

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne ainsi une composition de carburant d'aviation comprenant au moins un composé de formule (I) tel que défini précédemment.

La présente invention concerne encore, selon un autre de ses aspects, un réservoir de carburant pour un aéronef, en particulier un avion, contenant un carburant supplémenté avec au moins un composé de formule (I) tel que défini précédemment.

L'invention concerne encore un aéronef, en particulier un avion, comportant un réservoir de carburant supplémenté avec au moins un composé de formule (I) tel que défini précédemment.

Il est entendu qu'un composé de formule (I) conforme à l'invention peut être ajouté à une formulation de carburant, seul ou en combinaison avec un ou plusieurs autres composés de formule (I).

Il appartient à l'homme du métier d'adapter la teneur en additif(s) anti-suies de formule (I) selon l'invention à introduire dans la formulation de carburant, en particulier au regard de la nature du carburant, du ou desdits additifs anti-suies de formule (I) mis en œuvre, et des propriétés anti-suies attendues.

Le ou lesdits composés de formule générale (I) conformes à l'invention sont plus particulièrement introduits dans une formulation de carburant en une teneur telle qu'ils sont solubles dans la formulation de carburant.

5 D'une manière générale, le ou ledits composés de formule (I) peuvent être mis en œuvre dans une formulation conventionnelle de carburant d'aviation, à raison de 1 à 40 %, en particulier de 1 à 20 %, par rapport au volume total de la composition de carburant.

En particulier, la composition de carburant d'aviation selon l'invention peut être un carburant destiné au fonctionnement des moteurs d'avions à turbine (turboréacteur, turbopropulseur), communément appelés « carburéacteurs » ou « jet-fuels » en langue
10 anglaise et, à ce titre, peut plus particulièrement respecter les normes requises pour les carburéacteurs, par exemple celles du carburéacteur Jet A-1.

Selon une variante de réalisation, le ou lesdits composés de formule (I) peuvent être additionnés à un carburant d'aviation conventionnel.

En pratique, un carburant d'aviation classique peut être supplémenté avec un
15 ou plusieurs composés de formule (I) conformes à l'invention en ajoutant, par exemple, le ou lesdits composés de formule (I) directement au sein du réservoir de l'aéronef préalablement rempli de carburant.

A titre de carburants d'aviation, on peut citer par exemple les carburants connus des spécialistes sous les appellations suivantes : JP-4 (MIL-T-5624), JP-5, JP-7
20 (MIL-T-38219), JP-8 (MIL-T-83133) dans le domaine de l'aviation militaire, Jet A et Jet A-1 (ASTM-D 1655) dans le domaine de l'aviation civile.

Les carburants d'aviation sont à base de kérosène, seul ou en mélange avec une essence (par exemple 50% kérosène-50% essence pour JP-4, 99,5% kérosène pour JP-5 et JP-8, 100% de kérosène pour Jet A-1) et comprennent des additifs ajustés au regard des
25 utilisations spécifiques du carburant, comme par exemple des antioxydants, inhibiteurs de corrosion, inhibiteurs de catalyse métallique, inhibiteur de givrage, en quantités limitées.

En général, les carburéacteurs sont produits à partir d'une fraction de kérosène issue directement de la distillation atmosphérique du pétrole brut et dont les points de distillation sont compris entre 140 et 300°C, et de chaînes carbonées de 9 à 16 atomes de
30 carbone.

Les carburants d'aviation présentent la particularité de devoir répondre dans le monde entier aux mêmes niveaux de spécifications, découlant directement des conditions

particulières, notamment des variations extrêmes de température, dans lesquelles ils sont utilisés. Les propriétés et spécifications de ces carburants d'aviation sont plus particulièrement détaillées dans le document : « Kerosene/Jet fuel category assessment document », submitted to the US EPA by the American Petroleum Institute, September 21, 2010. Des carburants pour avion particulièrement avantageux sont par exemple ceux conformes à la spécification AFQRJOS (« Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated Systems ») Issue 18 pour le Jet A-1 de novembre 1999 (cette spécification reprend les critères les plus contraignants de la spécification ASTM D 1655 et de la spécification britannique DEF STAN 91-91).

En aviation civile, le carburant le plus répandu est le carburéacteur Jet A1. Celui-ci doit présenter un point de décongélation inférieur à -47°C (valeur typique de -50°C). Le Jet-A avec un point de décongélation de -40°C est de qualité inférieure au Jet A-1 et principalement utilisé aux Etats-Unis ; le Jet B avec un point de décongélation inférieur à -50°C , nom commercial du JP-4, est uniquement utilisé dans les climats très froids.

Ces carburants d'aviation présentent tous un pouvoir calorifique compris entre 42,8 et 43,6 MJ/kg. Le point d'éclair minimum est de 60°C pour le JP-5, de 38°C pour le Jet A-1 et JP-8 (valeur typique pour le Jet A-1 de 50°C). Les densités caractéristiques sont de 810 kg/m^3 pour le Jet A-1, de 760 kg/m^3 pour le Jet B.

D'autres spécifications peuvent encore être citées. Par exemple, le Jet A-1 doit impérativement avoir une teneur en soufre inférieure à 0,30 % en poids, et une teneur en composés aromatiques inférieure à 22 % en volume.

Bien entendu, le ou lesdits composés de formule (I) sont additionnés au carburant d'aviation conventionnel, par exemple un carburant Jet A-1, en une quantité telle qu'ils n'affectent pas les spécifications auxquelles doit répondre ce carburant.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, une composition de carburant d'aviation selon l'invention présente un point de congélation inférieur à -40°C , en particulier compris entre -60 et -40°C , de préférence inférieur à -47°C , et peut ainsi être adaptée à son utilisation potentielle dans des conditions de froid, par exemple dans le cadre d'une utilisation dans l'aviation civile ou militaire.

De préférence, une composition de carburant d'aviation selon l'invention présente un bon pouvoir calorifique, en particulier supérieur à 40 MJ/kg, en particulier supérieur à 42,5 MJ/kg.

5

Références :

[1] Rounce *et al.*, "Comparison of Diesel and Biodiesel Emissions Using Dimethyl Carbonate as an Oxygenated Additive", UK. Energy & Fuels (2010), 24(9), 4812-4819;

10

[2] Cheung *et al.*, "Performance of diesel engine using diesel fuel blended with dimethyl carbonate", Southeast University Press, Nanjing, Peop. Rep. China CODEN: 69GNB5. CAN 142:300536;

15

[3] Guo *et al.*, "Development of di(2-ethoxyethyl)carbonate as a clean diesel fuel additive", American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, CODEN: ACPCAT ISSN: 0569-3799. CAN 145:491855 AN 2006:270943;

[4] Guo *et al.* "Development of di(2-ethoxyethyl)carbonate used as a clean diesel fuel additive", American Chemical Society, Washington, D. C CODEN: 69HYEC Conference; AN 2006:249481;

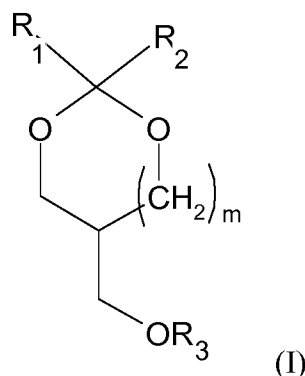
20

[5] Guo *et al.* "Investigation of a novel oxygenate, methyl 2-ethoxyethyl carbonate, as a clean diesel fuel additive", Xi'an Research Institute of Hi.-Tech, Xi'an, Peop. Rep. China. American Chemical Society, Washington, D. C CODEN: 69GQMP Conference; AN 2005:190024;

25

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un composé de formule (I)



5 dans laquelle :

- m vaut 0 ou 1 ;

- R₁ et R₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe choisi parmi un atome d'hydrogène ; un groupe C₁₋₂₀-alkyle ou C₂₋₂₀-alcényle, linéaires ou ramifiés ; un groupe aryle en particulier un phényle ;

10 - R₃ représente un groupe choisi parmi :

◦ un atome d'hydrogène ; et

◦ un groupe -A-R₄, dans lequel :

A représente une liaison covalente, un groupe -C(O)- ou un groupe -C(O)-O- ; et

15 R₄ représente un groupe C₁₋₂₀-alkyle, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, un ou plusieurs groupements -O-C(O)-O- et/ou un ou plusieurs groupements -C(O)O- ; et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hétérocycloalkyles de 3 à 6 chaînons et renfermant de 1 à 3 atomes d'oxygène, en particulier un groupe dioxolane ou dioxane, lesdits groupes

20 hétérocycloalkyles pouvant être éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes C₁₋₆₄-alkyle et/ou oxo ;

à titre d'additif anti-suies pour un carburant d'aviation.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle m vaut 0.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle R₁ et R₂ représente, indépendamment l'une de l'autre, un groupe choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupe C₁₋₄-alkyle, en particulier méthyle ; ou un phényle.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle R₁ et R₂ représentent tous les deux un groupe méthyle.

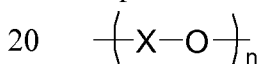
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle R₃ représente un groupe choisi parmi :

- un atome d'hydrogène ;

- un groupe -C(O)-O-R₇ ou -C(O)-R₇, avec R₇ représentant un groupe C₁₋₄-alkyle, en particulier méthyle ou éthyle ; et

- un groupe C₁₋₁₂-alkyle, en particulier C₁₋₈-alkyle, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, un ou plusieurs groupements -O-C(O)-O- et/ou un ou plusieurs groupements -C(O)O- ; et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hétérocycloalkyles de 4 à 6 chaînons et renfermant de 1 à 3 atomes d'oxygène, en particulier un groupe dioxolane ou dioxane, lesdits groupes hétérocycloalkyles pouvant être éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes C₁₋₄-alkyle, en particulier méthyle.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle R₃ intègre au moins un motif polyéther, en particulier un motif de type

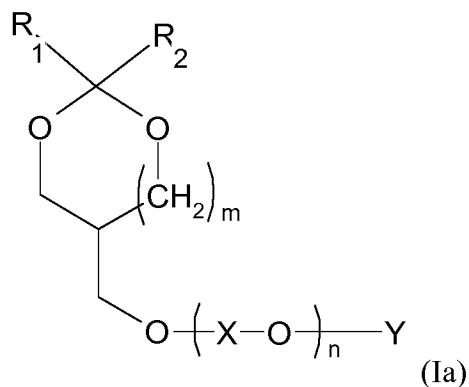


dans lequel :

- X, identiques ou différents, représentent un groupe C₁₋₄-alkylène, en particulier C₁₋₃-alkylène, de préférence X représentent -(CH₂)₂- et/ou -(CH₂-CH(CH₃))- ; et

- n est un entier allant de 2 à 10, en particulier de 2 à 8 et plus particulièrement de 2 à 4.

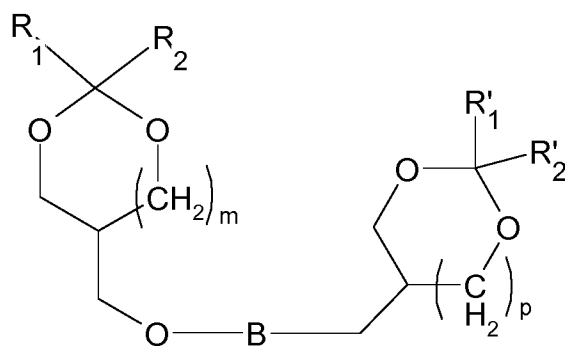
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit composé étant de formule (Ia) :



dans laquelle :

- R_1 et R_2 sont tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1, 3 et 4 ;
- m vaut 0 ou 1, en particulier m vaut 0 ;
- 5 - Y représente un groupe C_{1-4} -alkyle, en particulier méthyle ou éthyle, portant éventuellement un groupe hétérocycloalkyle de 3 à 6 chaînons et renfermant de 1 à 3 atomes d'oxygène, en particulier un groupe dioxolane ou dioxane, ledit groupe hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes C_{1-4} -alkyle ; et
- 10 - X et n sont tels que définis en revendication 6.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit composé étant de formule (Ib) :



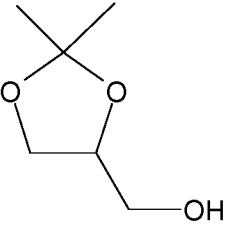
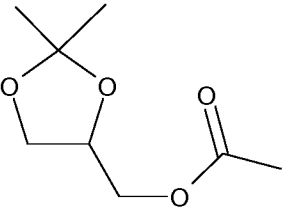
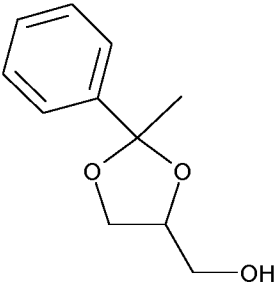
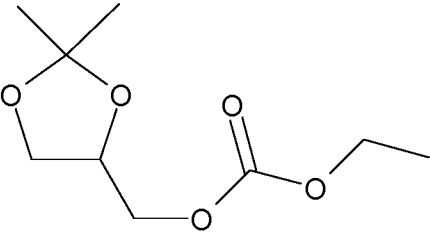
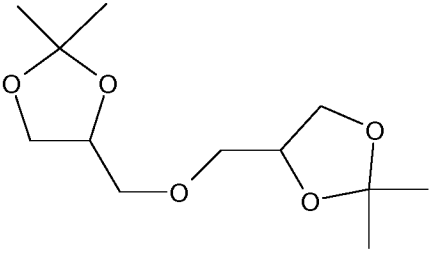
dans laquelle :

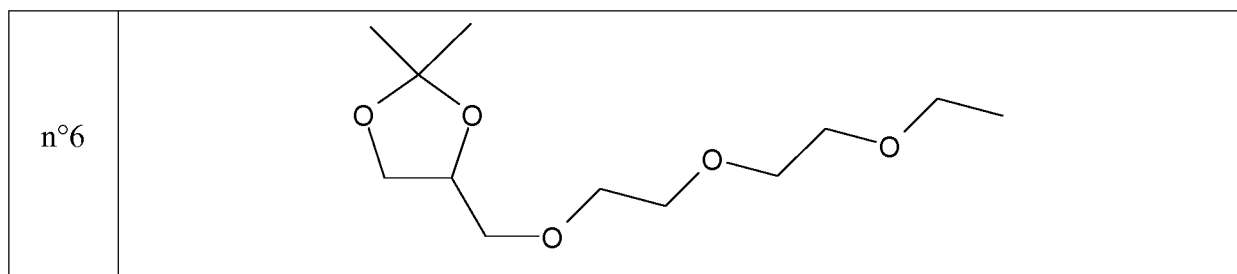
- 15 - R_1 et R_2 sont tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1, 3 et 4 ;
- R'_1 et R'_2 sont définis comme pour R_1 et R_2 selon l'une quelconque des revendications 1, 3 et 4 ;
- B représente une liaison covalente ou un groupe C_{1-10} -alkylène, en particulier C_{1-7} -alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs

atomes d'oxygène, un ou plusieurs groupements $-O-C(O)-O-$ et/ou un ou plusieurs groupements $-C(O)O-$;

- m vaut 0 ou 1, en particulier m vaut 0 ;
- p vaut 0 ou 1, en particulier p vaut 0.

5 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, ledit composé de formule (I) étant choisi parmi les composés suivants :

n°1	
n°2	
n°3	
n°4	
n°5	



10. Composition de carburant d'aviation, comprenant au moins un composé de formule (I) tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ladite composition de carburant étant en particulier destiné à des moteurs d'avions à turbine.

5 11. Réservoir de carburant pour un aéronef, en particulier un avion, contenant une composition de carburant telle que définie en revendication 10.

12. Aéronef, en particulier avion, comportant un réservoir de carburant tel que défini en revendication 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/066305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10L1/185
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 321 502 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 25 June 2003 (2003-06-25)	1-5,9-12
Y	claims 1-6; examples 1-4; table 1	6-8

X	EP 1 321 503 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 25 June 2003 (2003-06-25)	1-5,9-12
Y	cited in the application	
	claim 1	6-8

	-/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 September 2015

Date of mailing of the international search report

08/10/2015

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Pöllmann, Klaus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/066305

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Steve Hansen: "Diesel Emerging As New Technology of Choice for General Aviation Diesel Technology Forum", 26 July 2012 (2012-07-26), XP055151051, Retrieved from the Internet: URL: http://www.dieselforum.org/news/diesel-emerging-as-new-technology-of-choice-for-general-aviation [retrieved on 2014-11-05] the whole document	1-12
Y	----- US 6 458 176 B2 (YEH LISA I-CHING [US] ET AL) 1 October 2002 (2002-10-01) column 1, line 29 - column 3, line 42 -----	6-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/066305

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1321502	A1	25-06-2003	EP 1321502 A1 25-06-2003
			FR 2833607 A1 20-06-2003
			US 2003163949 A1 04-09-2003

EP 1321503	A1	25-06-2003	AT 489448 T 15-12-2010
			EP 1321503 A1 25-06-2003
			ES 2354413 T3 14-03-2011
			FR 2833606 A1 20-06-2003
			US 2004025417 A1 12-02-2004

US 6458176	B2	01-10-2002	CA 2393840 A1 28-06-2001
			EP 1252265 A1 30-10-2002
			JP 2004507567 A 11-03-2004
			US 2002000063 A1 03-01-2002
			WO 0146346 A1 28-06-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/066305

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C10L1/185
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C10L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 321 502 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 25 juin 2003 (2003-06-25)	1-5,9-12
Y	revendications 1-6; exemples 1-4; tableau 1	6-8
X	EP 1 321 503 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 25 juin 2003 (2003-06-25)	1-5,9-12
Y	cité dans la demande revendication 1	6-8
	----- -/--	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 septembre 2015

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/10/2015

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Pöllmann, Klaus

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	Steve Hansen: "Diesel Emerging As New Technology of Choice for General Aviation Diesel Technology Forum", 26 juillet 2012 (2012-07-26), XP055151051, Extrait de l'Internet: URL: http://www.dieselforum.org/news/diesel-emerging-as-new-technology-of-choice-for-general-aviation [extrait le 2014-11-05] le document en entier	1-12
Y	----- US 6 458 176 B2 (YEH LISA I-CHING [US] ET AL) 1 octobre 2002 (2002-10-01) colonne 1, ligne 29 - colonne 3, ligne 42 -----	6-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/066305

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1321502	A1	25-06-2003	EP 1321502 A1	25-06-2003
			FR 2833607 A1	20-06-2003
			US 2003163949 A1	04-09-2003

EP 1321503	A1	25-06-2003	AT 489448 T	15-12-2010
			EP 1321503 A1	25-06-2003
			ES 2354413 T3	14-03-2011
			FR 2833606 A1	20-06-2003
			US 2004025417 A1	12-02-2004

US 6458176	B2	01-10-2002	CA 2393840 A1	28-06-2001
			EP 1252265 A1	30-10-2002
			JP 2004507567 A	11-03-2004
			US 2002000063 A1	03-01-2002
			WO 0146346 A1	28-06-2001
