



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2012/07/11
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2013/01/17
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2013/12/20
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2012/063532
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2013/007738
(30) Priorité/Priority: 2011/07/12 (FR1156363)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C10L 1/14* (2006.01),
C10L 1/183 (2006.01), *C10L 1/185* (2006.01),
C10L 1/19 (2006.01), *C10L 1/196* (2006.01),
C10L 1/197 (2006.01), *C10L 1/222* (2006.01),
C10L 1/223 (2006.01), *C10L 1/228* (2006.01),
C10L 1/232 (2006.01), *C10L 1/236* (2006.01),
C10L 1/238 (2006.01), *C10L 10/00* (2006.01),
C10L 10/04 (2006.01), *C10L 10/14* (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
TOTAL MARKETING SERVICES, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
TORT, FREDERIC, FR;
VERMOREL, CHRISTIAN, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITIONS D'ADDITIFS AMELIORANT LA STABILITE ET LES PERFORMANCES MOTEUR DES
GAZOLES

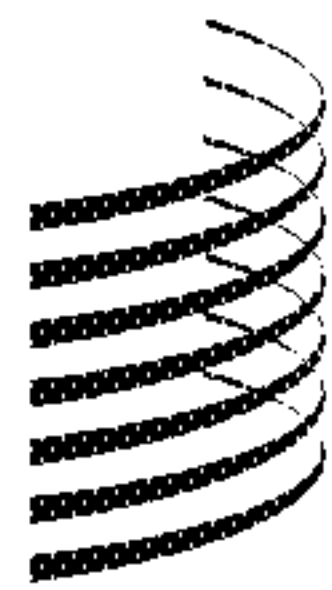
(54) Title: ADDITIVE COMPOSITIONS THAT IMPROVE THE STABILITY AND THE ENGINE PERFORMANCES OF
DIESEL FUELS

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne des compositions d'additifs améliorant la stabilité et les performances moteur des gazoles, en particulier des gazoles de type non routiers conformes à l'arrêté du 10 décembre 2010. Les compositions selon l'invention ont en particulier des propriétés améliorées, notamment relativement à la résistance à l'oxydation, la stabilité au stockage, la stabilité thermique, la réduction de l'encrassement des injecteurs, la réduction de la perte de puissance, la tendance au colmatage des filtres. Les compositions d'additifs selon l'invention comprennent: a) au moins un désactivateur de métaux ou agent chélatant, b) au moins un anti-oxydant de type phénol encombré (alkylphénol), c) au moins un agent dispersant et/ou détergent, i) au moins un passivateur de métaux.



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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international

(10) Numéro de publication internationale

WO 2013/007738 A1(43) Date de la publication internationale
17 janvier 2013 (17.01.2013)**WIPO | PCT**

(51) Classification internationale des brevets :

C10L 1/14 (2006.01) **C10L 1/222** (2006.01)
C10L 10/00 (2006.01) **C10L 1/223** (2006.01)
C10L 10/04 (2006.01) **C10L 1/196** (2006.01)
C10L 10/14 (2006.01) **C10L 1/185** (2006.01)
C10L 1/228 (2006.01) **C10L 1/236** (2006.01)
C10L 1/183 (2006.01) **C10L 1/197** (2006.01)
C10L 1/238 (2006.01) **C10L 1/19** (2006.01)
C10L 1/232 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2012/063532

(22) Date de dépôt international :

11 juillet 2012 (11.07.2012)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1156363 12 juillet 2011 (12.07.2011) FR

(71) **Déposant** (*pour tous les États désignés sauf US*) : **TOTAL RAFFINAGE MARKETING** [FR/FR]; 24 Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) **Inventeurs/Déposants** (*pour US seulement*) : **TORT, Frédéric** [FR/FR]; N° 2 Clos de la Pinette, F-69530 Brignais (FR). **VERMOREL, Christian** [FR/FR]; 6 rue Saint Lazare, F-69007 Lyon (FR).(74) **Mandataire** : **HIRSCH & ASSOCIES** (Groupement 161); 58, Avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))***Publiée :**— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*(54) **Title** : ADDITIVE COMPOSITIONS THAT IMPROVE THE STABILITY AND THE ENGINE PERFORMANCES OF DIESEL FUELS(54) **Titre** : COMPOSITIONS D'ADDITIFS AMELIORANT LA STABILITE ET LES PERFORMANCES MOTEUR DES GAZOLES(57) **Abstract** : The present invention relates to additive compositions that improve the stability and the engine performances of diesel fuels, in particular diesel fuels of the off-road type in accordance with the decree of 10 December 2010. The compositions according to the invention have, in particular, improved properties, especially relative to the oxidation resistance, the storage stability, the thermal stability, the reduction in the fouling of the injectors, the reduction in the loss of power, and the tendency of the filters to clog up. The additive compositions according to the invention comprise: a) at least one metal deactivator or chelating agent, b) at least one antioxidant of hindered phenol (alkylphenol) type, c) at least one dispersant and/or detergent, d) at least one metal passivator.(57) **Abrégé** : La présente invention concerne des compositions d'additifs améliorant la stabilité et les performances moteur des gazoles, en particulier des gazoles de type non routiers conformes à l'arrêté du 10 décembre 2010. Les compositions selon l'invention ont en particulier des propriétés améliorées, notamment relativement à la résistance à l'oxydation, la stabilité au stockage, la stabilité thermique, la réduction de l'encrassement des injecteurs, la réduction de la perte de puissance, la tendance au colmatage des filtres. Les compositions d'additifs selon l'invention comprennent: a) au moins un désactivateur de métaux ou agent chélatant, b) au moins un anti-oxydant de type phénol encombré (alkylphénol), c) au moins un agent dispersant et/ou détergent, i) au moins un passivateur de métaux.**WO 2013/007738 A1**

Compositions d'additifs améliorant la stabilité et les performances moteur des gazoles

5 Domaine technique

La présente invention concerne des compositions d'additifs permettant d'améliorer la stabilité et les performances moteur des gazoles utilisés comme carburant diesel, en particulier des gazoles de type non routiers.

10 Depuis l'entrée en vigueur de l'arrêté du 10 décembre 2010, est dénommé en France « gazole non routier » un mélange d'hydrocarbures d'origine minérale ou de synthèse et de 7 parties en volume d'esters méthyliques d'acides gras conforme aux exigences minimales de la norme EN 590 ou de toute autre norme ou spécification en vigueur dans l'UE ayant au stade de la distribution, une teneur maximale en
15 soufre de 20 mg/kg.

Avant, le fioul domestique (fod) était destiné à la fois aux applications de chauffage et aux applications moteurs ; depuis cet Arrêté, les produits sont différenciés, i-e distribués dans des réseaux de distribution différents et doivent être stockés dans
20 des stockages distincts dans des réseaux différents selon leur destination : applications stationnaires (chauffage) d'une part, et applications non stationnaires (gazole non routier). Pour les applications chauffage, le fioul oil a un taux de soufre de 1.000 pm masse alors que le gazole non routier a un taux de soufre inférieur ou égal à 10 ppm masse (tolérance 20 ppm) ; l'indice de cétane du fioul domestique est
25 de 40 alors que celle du gazole non routier est de 51 (meilleure inflammabilité).

L'utilisation du gazole non routier, commercialisé via un réseau de distribution spécifique et soumis à une fiscalité différente de celles des véhicules automobiles est obligatoire en France pour

30 * les engins mobiles non routiers, tels que

- équipements de construction et travaux publics, notamment bulldozers, camions tout terrain, excavateurs tracteurs et chargeuses,
- équipements d'entretien des routes
- chasse-neige et balayeuses urbaines,
- 5 • machines agricoles automotrices, équipements de sylviculture,
- équipements de manutention, grues mobiles, chariots élévateurs,
- échelles et nacelles automotrices,
- équipements d'assistance aéroportuaire au sol
- équipements industriels de forage,
- 10 • compresseurs et motopompes,
- locomotives ferroviaires,
- groupes électrogènes ou hydrauliques sur camion,
- *les tracteurs agricoles ou forestiers,
- *les bateaux de plaisance,
- 15 *les bateaux de navigation intérieure.

Pour des raisons environnementales et/ou de disponibilité de ressources, la réglementation de nombreux pays incite à introduire des quantités sans cesse croissantes de produits d'origine renouvelable, tels que d'esters d'acides gras, dans

20 le gazole classique et le gazole non routier. Ainsi, actuellement dans l'UE, le gazole routier utilisé comme carburant diesel peut contenir 7 parties en volume d'esters d'acides gras, en général esters méthyliques d'acides gras (EMAG), essentiellement ou exclusivement d'origine végétale ou animale (esters d'huiles végétales et/ou animales, notamment esters méthyliques d'huiles végétales ou EMHV).

25

Etat de la technique

Dans le passé, les moteurs des engins fonctionnant avec le gazole non routier étaient réputés rustiques et peu exigeants mais les motorisations de ces engins ont évolué et fonctionnent de plus en plus selon des technologies aussi avancées

(technologies à injection directe à très haute pression) que celles des véhicules automobiles circulant sur les routes.

Le gazole non routier de qualité standard (conforme actuellement à la norme EN 590) pose parfois des problèmes en termes de :

- stabilité au stockage et en utilisation : en cas de stockage prolongé ou en cas d'utilisation dans des conditions de pressions ou températures élevées : les antioxydants incorporés dans l'EMAG ne sont pas toujours suffisants pour stabiliser le produit et ne permettent pas de lutter contre l'action des métaux (catalyseurs des phénomènes d'oxydation et de dégradation). Cette instabilité du carburant peut conduire à des phénomènes d'encrassement des filtres et systèmes d'injection.

- extraction des métaux : les EMAG et leurs sous-produits ont tendance à favoriser l'extraction des métaux avec qui ils sont mis en contact, par exemple matériaux de transport, stockage et/ ou pièces ou organes.

- tenue à froid : en particulier pour les gazoles non routier, étant donnée la durée de stockage prolongée de tels carburants qui est parfois supérieure à 6 mois, et compte tenu de la saisonnalité des spécifications en période hivernale ou intersaison, la tenue à froid peut s'avérer problématique pour l'utilisateur (problèmes de cristallisation, sédimentation, bouchage de filtres,...).

Il existe donc un besoin d'améliorer la qualité des gazoles et, notamment, de fournir de nouvelles compositions d'additifs aptes à améliorer les propriétés des gazoles quelque soit leur destination ou leur composition (avec ou sans produit d'origine renouvelable) : gazole routier ou gazole non routier, de type B0 à B7.

Exposé de l'invention

La présente invention propose un gazole routier ou non routier de qualité supérieure qui présente des propriétés améliorées par rapport au gazole routier ou non routier correspondant de qualité standard (EN 590). Au sens de la présente invention, plusieurs des propriétés du gazole standard sont améliorées, et notamment la

résistance à l'oxydation, la stabilité au stockage, la stabilité thermique et les performances moteur (réduction de l'encrassement des injecteurs; peuvent également être améliorées : la réduction de la perte de puissance; la réduction de la tendance au colmatage des filtres....) ; la tenue à froid (TLF et Point d'écoulement).

5

L'invention concerne également des compositions d'additifs susceptibles d'améliorer les propriétés du gazole, en particulier du gazole non routier telles que la résistance à l'oxydation, la stabilité au stockage, la stabilité thermique, les performances moteur (réduction de l'encrassement des injecteurs) ; la tenue à froid (TLF et Point d'écoulement), la réduction de la perte de puissance, la réduction de la tendance au colmatage des filtres....) peuvent également être améliorées.

10

Cette composition d'additifs ajoutée au carburant (gazole routier ou non routier) permet plus particulièrement de réduire la tendance à l'encrassement des injecteurs par le carburant. L'encrassement des injecteurs peut entraîner des pertes de puissance mais aussi une dégradation de la combustion responsable d'une hausse des émissions polluantes.

15

Description sommaire des dessins

20

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés à l'unique dessin annexé dans lequel la figure 1 représente, la perte de puissance (en %) en fonction de la durée (en heure) d'un essai d'encrassement d'injecteurs selon la procédure CEC DW10 référencée SG-F-098, sur une composition de carburant Diesel, gazole G0 de référence et une composition de carburant Diesel gazole G₁ selon la présente invention.

25

Un premier objet de l'invention concerne des compositions d'additifs comprenant les composants suivants :

30

- a) au moins un désactivateur de métaux ou agent chélatant,
- b) au moins un anti-oxydant de type phénol encombré (alkylphénol),

c) au moins un agent dispersant,
et éventuellement

d) au moins un neutralisateur d'acidité (acid scavenger en anglais) de type amine aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique,

5 e) au moins un additif de tenue à froid,

f) au moins un traceur ou marqueur,

g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant,

h) au moins un agent biocide,

i) au moins un passivateur de métaux.

10

Selon un mode de réalisation particulier préféré, les compositions d'additifs comprennent les composants suivants :

a) au moins un désactivateur de métaux ou agent chélatant,

b) au moins un anti-oxydant de type phénol encombré (alkylphénol),

15 c) au moins un agent dispersant,

i) au moins un passivateur de métaux,

et éventuellement

d) au moins un neutralisateur d'acidité (acid scavenger en anglais) de type amine aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique,

20 e) au moins un additif de tenue à froid,

f) au moins un traceur ou marqueur,

g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant,

h) au moins un agent biocide.

25 Selon un mode de réalisation particulier, le passivateur de métaux i) est choisi parmi les dérivés du triazole, seuls ou en mélange, par exemple des dérivés du benzotriazole. On entend par « dérivés du triazole », l'ensemble des composés comprenant un motif triazole, c'est-à-dire un motif cyclique aromatique à 5 chaînons, comportant deux doubles liaisons et 3 atomes d'azote. Selon la position des atomes
30 d'azote, on distingue les motifs 1,2,3-triazoles (appelées V-triazoles) et les motifs

1,2,4-triazoles (appelées S-triazoles). A titre d'exemple de motifs triazole, on peut citer le benzotriazole ou le tolyltriazole.

5 Le passivateur de métaux i) peut est choisi parmi les amines substituées par des groupements triazole, seules ou en mélange. On entend par « groupement triazole » tout substituant contenant un motif triazole tel que défini ci-dessus.

10 Le ou les passivateurs de métaux i) peuvent, par exemple, être choisis parmi la N,N-Bis(2-éthylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylméthanamine (CAS 91273-04-0) et N,N'-bis- (2-éthylhexyl)-4-méthyl-1H-benzotriazole amine (CAS80584-90-3), seules ou en mélange et les passivateurs décrits en page 5 de US2006/0272597 cité en exemple et dont le contenu est incorporé par référence.

15 En particulier, le passivateur de métaux est, avantageusement, choisi parmi la N,N-Bis(2-éthylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylméthanamine (CAS 91273-04-0) et la N,N'-bis- (2-éthylhexyl) -4-méthyl-1H-benzotriazole amine (CAS80584-90-3), seule ou en mélange.

20 Selon la nature et la miscibilité des constituants a) à i) de la composition d'additifs selon l'invention, avec le gazole, la composition d'additifs peut également contenir un ou plusieurs solvants organiques hydrocarbonés et éventuellement au moins un agent compatibilisant ou co-solvant.

25 De préférence, la composition d'additifs comprend en outre au moins un solvant organique hydrocarboné et/ou au moins un agent compatibilisant ou co-solvant.

Le ou les désactivateurs de métaux ou agents chélatants a) peuvent être choisis parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD).

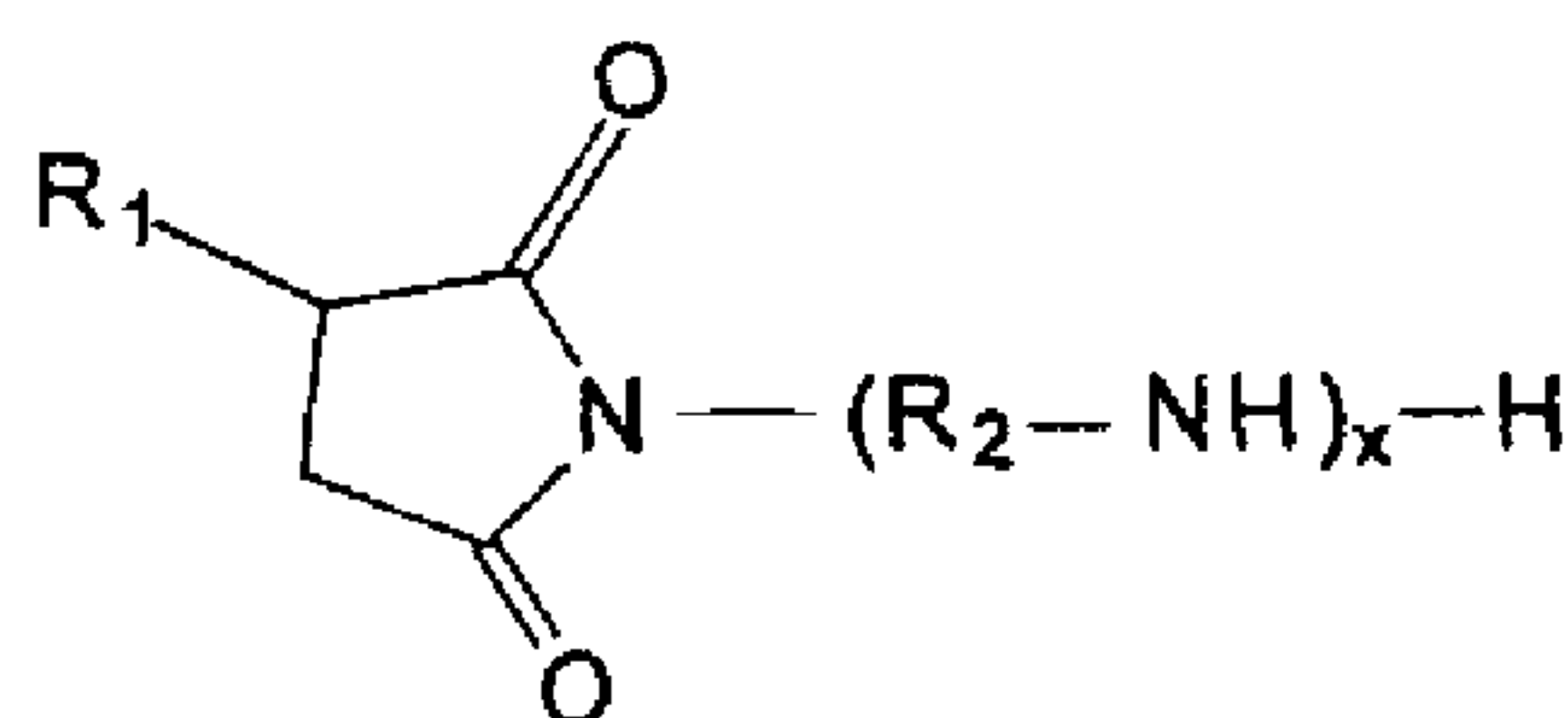
30 Le ou les agents anti-oxydants b) peuvent être choisis parmi les molécules comprenant au moins un groupe phénol encombré (alkylphénols), seules ou en

mélange ; à titre d'exemple d'anti-oxydants de type phénol encombré, on peut citer le di-t-butyl-2,6 méthyl-4 phénol (BHT), la t-butyl hydroquinone (TBHQ), le 2,6 et le 2,4 di-t-butyl phénol, le 2,4-diméthyl-6- t-butyl phénol, le pyrogallol, le tocophérol, le 4,4'- méthylène bis (2,6-di-t-butyl phénol) (N° CAS 118-82-1), seuls ou en mélange.

5

Le ou les dispersants c) peuvent par exemple être choisis parmi :

- les amines substituées telle que la N-polyisobutène amine R_1-NH_2 , la N-polyisobutènenethylènediamine $R_1-NH-R_2-NH_2$, ou encore les polysiobutènesuccinimides de formule



10

où R_1 représente un groupement polyisobutène de masse moléculaire compris entre 140 et 5000 et de préférence entre 500 et 2000 ou, de préférence, entre 750 et 1250 ;

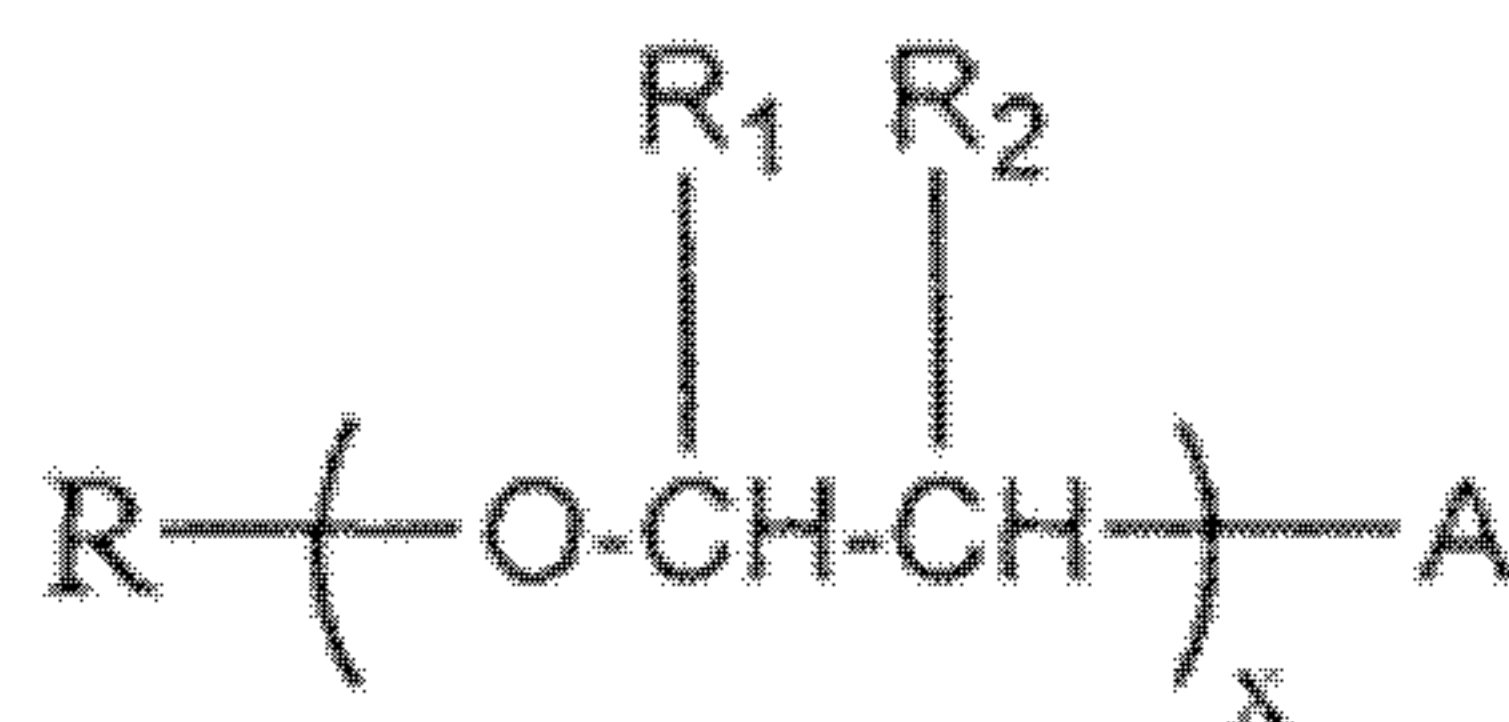
R_2 représente au moins l'un des segments suivants $-CH_2-CH_2-$, $CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH-CH(CH_3)-$ et x un nombre entier compris entre 1 et 6.

15

Les polyéthylèneamines sont particulièrement efficaces. Elles sont par exemple décrites en détail dans la référence « Ethylene Amines » Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk and Othmer, Vol. 5, pp.898-905, Interscience Publishers, New York (1950).

20

- les polyétheramines de formule :



où :

R est un groupement alkyle comportant de 1 to 30 atomes de carbone;

R1 et R2 sont chacun indépendamment un atome d'hydrogène, une chaîne alkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou -O-CHR1-CHR2- ;

5 A est une amine ou N-alkylamine avec 1 à 20 atomes de carbone dans la chaîne alkyle, une N,N-dialkylamine ayant de 1 à 20 atomes de carbone dans chaque groupe alkyle, ou une polyamine avec 2 à 12 atomes d'azote et de 2 à 40 atomes de carbone.

et x allant de 5 à 100;

10 De telles polyétheramines sont par exemple commercialisées par les sociétés BASF, HUNSTMAN ou CHEVRON.

○ les produits de réaction entre un phénol substitué par une chaîne hydrocarbonée un aldéhyde et une amine ou polyamine ou de l'ammoniac. Le
15 groupement alkyle du phénol alkylé peut être constitué de 10 à 110 atomes de carbone. Ce groupement alkyle peut être obtenu par polymérisation de monomère oléfinique contenant de 1 à 10 atomes de carbone (éthylène ; propylène ; 1-butène, isobutylène et 1 décène). Les polyoléfines particulièrement utilisées sont le polyisobutène et/ou le polypropylène. Les polyoléfines ont en général une masse
20 moléculaire moyenne en masse Mw comprise entre 140 et 5000 et de préférence entre 500 et 2000 ou de préférence entre 750 et 1250.

Les alkyl phénols peuvent être préparés par réaction d'alkylation entre un phénol et une oléfine ou une polyoléfine comme le polyisobutylène ou polypropylène.

25 L'aldéhyde utilisé peut contenir de 1 à 10 atomes de carbone, généralement du formaldéhyde ou du paraformaldéhyde.

L'amine utilisée peut être une amine ou une polyamine incluant les alkanol amines ayant un ou plusieurs groupements hydroxy. Les amines utilisées sont en général choisies parmi l'éthanolamine, les diéthanolamines, la méthylamine, la
30 diméthylamine, l'éthylènediamine, la diméthylaminopropylamine, la diéthylènetriamine et/ou le 2-(2-aminoéthylamino)éthanol. Ce dispersant peut être

préparé par une réaction de Mannich en faisant réagir un alkylphénol, un aldéhyde et une amine comme décrit dans le brevet US 5 697 988.

○ les autres dispersants, tels que :

- 5 • les dispersants carboxyliques comme ceux décrits dans US 3,219,666 ;
- les dispersants aminés issus de la réaction entre des aliphatiques halogénés de haut poids moléculaire avec des amines ou des polyamines de préférence des polyalkylène polyamines, décrits par exemple dans US 3 565 804 ;
- 10 • les dispersants polymériques obtenus par polymérisation d'alkylacrylates ou alkylméthacrylates (chaînes alkyles en C8 à C30), des aminoalkylacrylates ou acrylamides et des acrylates substitués par des groupements poly-(oxyéthylène). Des exemples de dispersants polymériques sont par exemple décrits dans US 3 329 658 et US 3 702 300.

15 Le ou les éventuels neutralisateurs ou capteurs d'acidité (acid scavenger) d) peuvent être choisis parmi les amines aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques. De manière préférée, on préfère utiliser comme neutralisateur d'acidité la diméthylcyclohexyldiamine.

20 Le ou les additifs de tenue à froid e) peuvent être choisis parmi les additifs améliorant le point d'écoulement (pour point), les additifs améliorant la température limite de filtrabilité (TLF), les additifs améliorant le point de trouble (cloud point) et/ou les additifs anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines.

A titre d'exemples d'additifs améliorant le point d'écoulement et la filtrabilité (CFI), on
25 peut citer que les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) et/ou copolymères d'éthylène et de propionate de vinyle (EVP).

A titre d'exemples d'additifs améliorant la TLF, on peut citer les additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid choisis notamment dans le groupe constitué par
30 les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle tels que ceux décrits dans EP 573 490.

A titre d'exemples d'additifs améliorant le point de trouble, on peut citer de manière non limitative les composés choisis dans le groupe constitué par les terpolymères oléfine à chaîne longue/ester (méth)acrylique /maléimide, et les polymères d'esters d'acides fumarique /maléique. Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 71 513, EP 100 248, FR 2 528 051, FR 2 528 051, FR 2 528 423, EP1 12 195, EP 1 727 58, EP 271 385, EP 291367.

A titre d'exemples d'additifs anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines, on peut utiliser notamment les additifs d'anti-sédimentation (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les copolymères acide (méth)acrylique/(méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les alkénylsuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide phtalamique et d'amine grasse à double chaîne ; des résines alkyl phénol/aldéhyde ; des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 261 959, EP593 331, EP 674 689, EP 327 423, EP 512 889, EP 832 172 ; US 2005/0223631 ; US 5 998 530 ; WO 93/14178.

De préférence, les compositions d'additifs selon l'invention contiennent des copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA) et/ou des terpolymères éthylène/acétate de vinyle/versatate de vinyle (VEOVA) et/ou des terpolymères éthylène/acétate de vinyle/ester acryliques (acrylate de 2-éthylhexyle) en tant qu'additif de tenue à froid e)

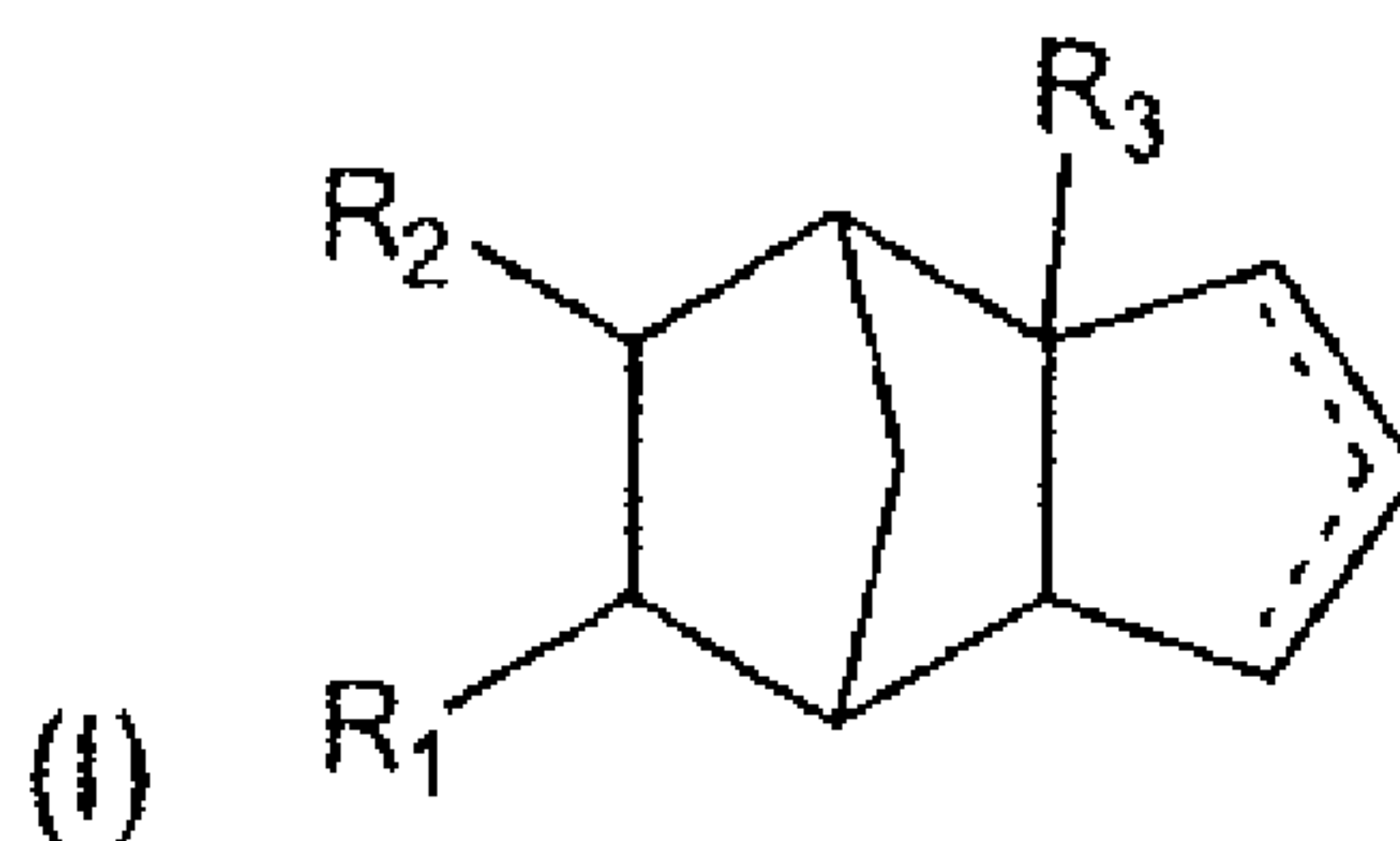
Le ou les éventuels marqueurs ou traceurs f) peuvent être notamment choisis parmi les esters aliphatiques ou cycloaliphatiques suivants :

- 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1 h-inden-5 (ou 6) -yl isobutyrate (CAS 67634-20-2)
- tricyclodécényl propionate (CAS 17511-60-3)
- acétate de cis 3 hexenyle (CAS 3681-71-8)
- éthyl linalol (CAS 10339-55-6)
- acétate de prényle (CAS 1191-16-8)

- myristate d'éthyle (CAS 124-06-1)
- acétate de para tertio butyl cyclo hexyl (CAS 32210-23-4)
- acétate de butyle (CAS 123-86-4),
- 4,7-méthano-1h-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-, acétate (CAS 5413-60-5)
- 5 ▪ caprate d'éthyle (CAS 110-38-3)

Le ou les éventuels agents parfumants et/ou masquants d'odeur et/ou réodorants g) peuvent être choisis parmi :

* les composés tricycliques organiques décrits dans EP 1.591.514 qui sont des composés tricycliques organiques de formule (I) ci-après



dans laquelle le cycle cyclopentane est saturé ou insaturé, et R1, R2, R3, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux hydrocarbonés comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ainsi que

- * les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques tels que la vanilline,
- * les esters aliphatiques ou aromatiques, tels que l'acétate de benzyle,
- * les alcools, tels que le linalol, les alcools phényléthyliques,
- * les cétones, telles que le camphre cristallisé, l'éthylmaltol,
- 20 * les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle dérivées d'agrumes seuls ou en mélanges.

De manière avantageuse, on préfère utiliser comme agent parfumant, masquant d'odeur ou réodorant g), un mélange d'au moins un composé tricyclique organique et d'au moins un aldéhyde, un ester, un hydroxyde, une cétone, une huile essentielle telle que définis ci-dessus.

Le ou les agents biocides h) peuvent être choisis parmi :

- les oxazolidines : 3,3'-méthylènebis[5-méthylloxazolidine] (CAS N°66204-44-2) ;
- les mélanges (CAS N° 55965849) des composés suivants : 5-chloro-2-méthyl-2H-isothiazol-3-one (CAS : 26172-55-4 et EINECS 247-500-7) et 2-méthyl-2H-isothiazol-3-one (CAS N°2682-20-4 et EINECS 220-239-6) ;
- les mélanges d'isothiocyanates : méthylène bis(thiocyanate) (CAS : 6317-18-6) et 2-(thiocyano méthylthio)benzothiazole (CAS : 21564-17-0) ;
- les sels d'ammonium quaternaires sous forme de chlorures obtenus à partir d'alkyl benzène en C12-C18 ou d'alkyl diméthyl benzène.

Certains des composants des compositions selon l'invention peuvent avoir plusieurs fonctionnalités, typiquement marqueur et agent parfumant : un composant peut être à la fois marqueur et agent parfumant.

De préférence, la composition d'additifs selon l'invention comprend :

a) au moins un séquestrant de métaux choisi parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD),

b) au moins un agent anti-oxydant de type phénol encombré, choisi parmi les molécules comprenant au moins un groupe phénol encombré, seules ou en mélange ; à titre d'exemple d'anti-oxydant de type phénol encombré, on peut citer le di-t-butyl-2,6 méthyl-4 phénol (BHT), la t-butyl hydroquinone (TBHQ), le 2,6 ou le 2,4 di-t-butyl phénol, le 2,4-diméthyl-6- t-butyl phénol, le pyrogallol, le tocophérol, le 4,4'- méthylène bis (2,6-di-t-butyl phénol) (N° CAS 118-82-1), seuls ou en mélange,

c) au moins un agent dispersant et/ou détergent, choisi de préférence parmi les PIBSI,

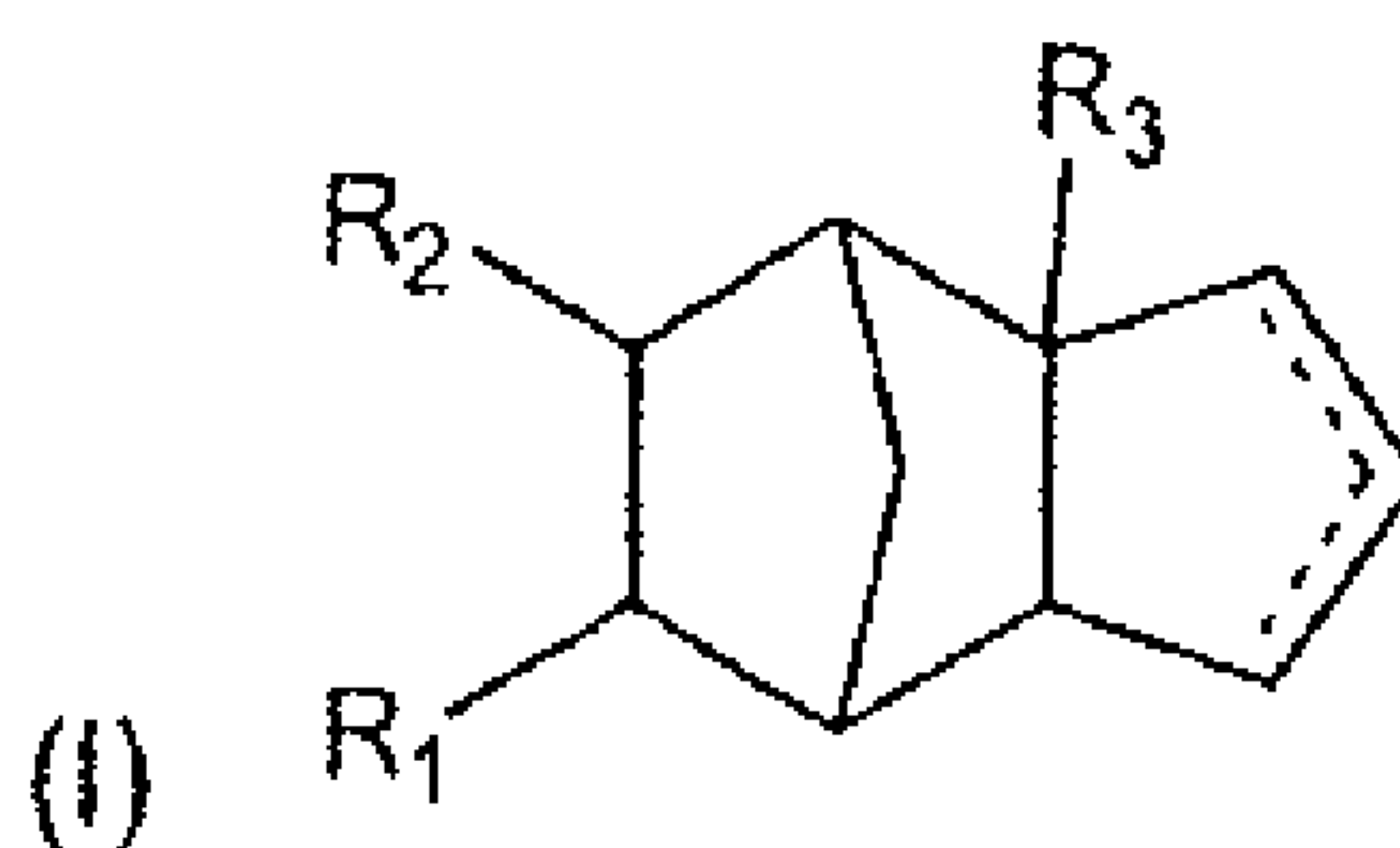
d) au moins un neutralisateur d'acidité de type amine, et éventuellement

e) au moins un additif améliorant la tenue à froid choisi parmi les copolymères EVA et/ou terpolymères VEOVA,

f) au moins un marqueur ou traceur,

g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant, choisi parmi :

* les composés tricycliques organiques décrits dans EP 1.591.514 qui sont des composés tricycliques organiques de formule (I) ci-après



dans laquelle le cycle cyclopentane est saturé ou insaturé, et R1, R2, R3, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux hydrocarbonés comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ainsi que

* les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques tels que la vanilline,

* les esters aliphatiques ou aromatiques, tels que l'acétate de benzyle,

* les alcools, tels que le linalol, les alcools phényléthyliques,

* les cétones, telles que le camphre cristallisé, l'éthylmaltol,

* les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle dérivée d'agrumes

* leurs mélanges,

et de préférence, le mélange d'au moins un composé tricyclique organique et d'au moins un aldéhyde, un ester, un hydroxyde, une cétone, une huile essentielles, et/ou

h) au moins un additif biocide,

i) au moins un passivateur de métaux i) choisi parmi les amines substituées par des groupements triazole, tels que benzotriazole, toluyltriazole.

Selon un mode de réalisation particulier préféré, la composition d'additifs selon l'invention comprend :

a) au moins un séquestrant de métaux choisi parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD),

b) au moins un agent anti-oxydant de type phénol encombré, choisi parmi les molécules comprenant au moins un groupe phénol encombré, seules ou en mélange ; à titre d'exemple d'anti-oxydant de type phénol encombré, on peut citer le di-t-butyl-2,6 méthyl-4 phénol (BHT), la t-butyl hydroquinone (TBHQ), le 2,6 ou le 2,4 di-t-butyl phénol, le 2,4-diméthyl-6- t-butyl phénol, le pyrogallol, le tocophérol, le 4,4'- méthylène bis (2,6-di-t-butyl phénol) (N° CAS 118-82-1), seuls ou en mélange, et d'une manière générale parmi les molécules ,

c) au moins un agent dispersant et/ou détergent, choisi de préférence parmi les PIBSI,

d) au moins un neutralisateur d'acidité de type amine,

i) au moins un passivateur de métaux i) choisi parmi les amines substituées par des groupements triazole, tels que benzotriazole, toluyltriazole,

et éventuellement

e) au moins un additif améliorant la tenue à froid choisi parmi les copolymères EVA et/ou terpolymères VEOVA,

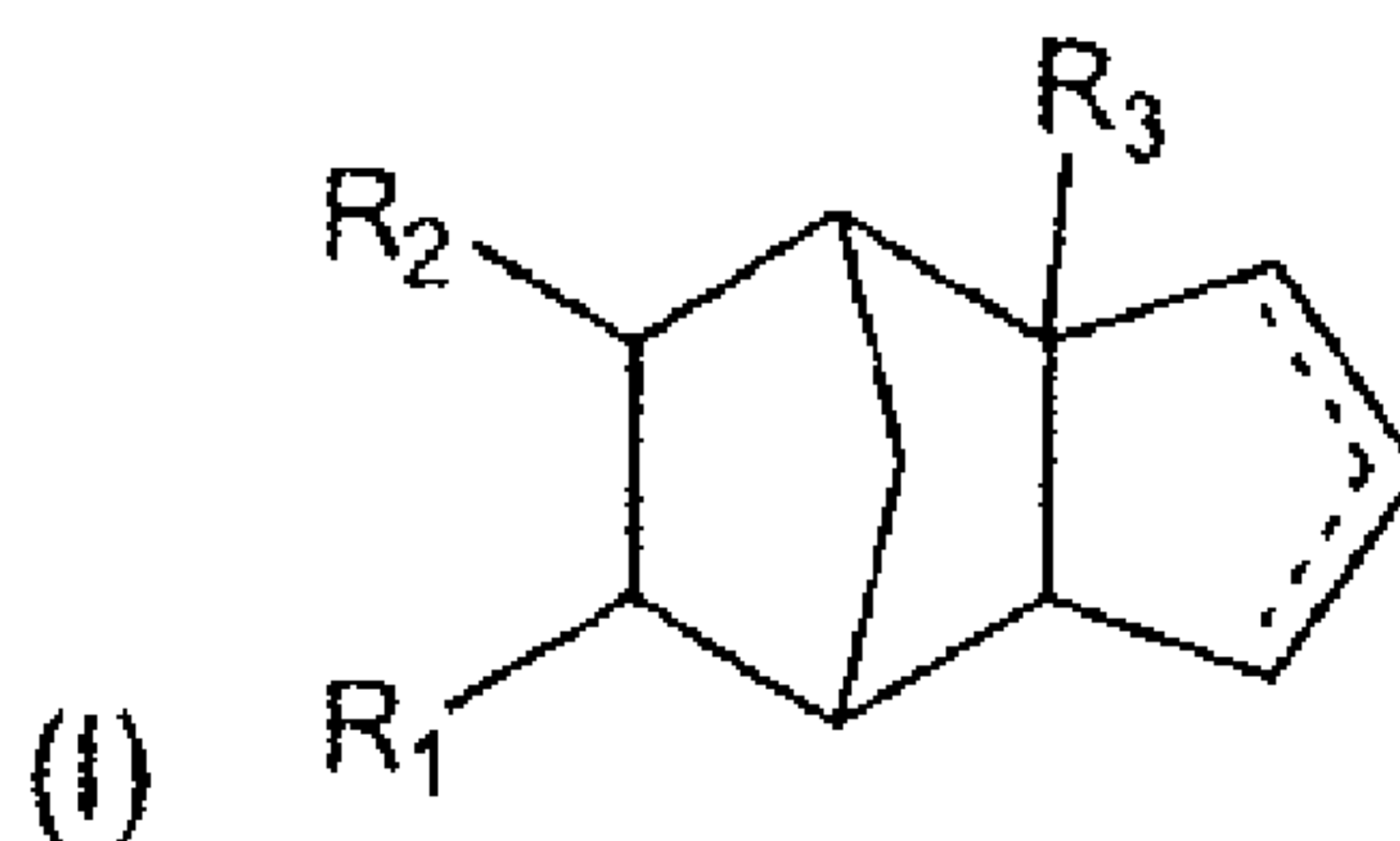
f) au moins un marqueur ou traceur,

h) au moins un additif biocide, et/ou

g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant, choisi parmi :

* les composés tricycliques organiques décrits dans EP 1.591.514 qui sont des composés tricycliques organiques de formule (I) ci-après

15



dans laquelle le cycle cyclopentane est saturé ou insaturé, et R1, R2, R3, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux hydrocarbonés comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes

ainsi que

- * les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques tels que la vanilline,
- * les esters aliphatiques ou aromatiques, tels que l'acétate de benzyle,
- * les alcools, tels que le linalol, les alcools phényléthyls,
- * les cétones, telles que le camphre cristallisé, l'éthylmaltol,
- * les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle dérivée d'agrumes
- * leurs mélanges,

et de préférence, le mélange d'au moins un composé tricyclique organique et d'au moins un aldéhyde, un ester, un hydroxyde, une cétone, une huile essentielle.

Outre les composants décrits précédemment, la composition d'additifs selon l'invention peut contenir, outre le ou les additifs selon l'invention, un ou plusieurs autres additifs, différents des constituants a) à i), et du ou des solvants et/ou co-solvants tels que par exemple d'autres marqueurs que ceux correspondant à la définition des marqueurs e) et notamment les marqueurs imposés par la réglementation, par exemple le colorant Red, qui est actuellement le colorant réglementaire du gazole non routier et du fioul domestique, les désémulsifiants ; les additifs anti-statiques ou améliorants de conductivité ; les additifs de lubrification, agents anti-usure et/ou modificateurs de frottement, les additifs améliorant de

combustion et notamment les additifs améliorant le cétane, les additifs anti-mousse...

De préférence, les compositions d'additifs selon l'invention comprennent :

- 5 - de 0,1 à 5 % masse et de préférence de 1 à 2 % masse de séquestrant(s) de métaux a),
- de 1 à 30 % masse et de préférence de 2,5 à 10 % masse d'agent(s) anti-oxydant(s) de type phénol encombré (alkylphénol) b),
- de 0,5 à 20 % masse et de préférence de 1 à 10 % masse d'agent(s) dispersant(s) et/ou détergent(s) c),
- 10 - de 0 à 20 % masse, de préférence de 0,5 à 20 % masse et avantageusement de 1 à 10 % masse de neutralisateurs d'acidité d),
- de 0 à 30 % masse et de préférence de 10 à 20 % masse d'additif(s) de tenue à froid e),
- 15 - de 0 à 5 % masse et de préférence de 0,2 à 5 % masse de traceur(s) f),
- de 0 à 10 % masse et de préférence de 2 à 5 % masse d'agent(s) parfumant(s) et/ou masquant(s) d'odeur et/ou réodorant(s) g),
- de 0 à 20 % masse et de préférence de 5 à 10 % masse et avantageusement de 1 à 2% masse d'agent(s) biocide(s) h),
- 20 - de 0 à 5 % masse ou jusqu'à 5% masse, de préférence de 0,1 à 5%, plus préférentiellement de 0,5 à 3,5%, encore plus préférentiellement de 1 à 2% en masse de passivateur(s) de métaux i),
- de 10 à 80 % masse et de préférence de 20 à 50 % masse de solvant(s) organique(s) hydrocarboné(s),
- 25 - de 10 à 60 % masse et de préférence de 20 à 40 % masse d'agent(s) compatibilisant(s) ou co-solvant(s).

Selon un deuxième objet, l'invention concerne un procédé de préparation des compositions d'additifs telles que définies ci dessus, par mélange, de préférence à

30 température ambiante, des composants a) à c), et éventuellement e) à i) des dites

compositions et/ou du ou des solvants et/ou agents compatibilisants, en une ou plusieurs étapes selon tous moyens de mélange adéquat.

5 Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de préparation des compositions d'additifs telles que définies ci dessus, est réalisé par mélange, de préférence à température ambiante, des composants a) à c) et du composé i), et éventuellement e) à h) des dites compositions et/ou du ou des solvants et/ou agents compatibilisants, en une ou plusieurs étapes selon tous moyens de mélange adéquat.

10

Lorsque les compositions d'additifs selon l'invention comprennent également solvant(s) et/ou co-solvant, elles peuvent être préparées de la même manière, par mélange des composants en une ou plusieurs étapes.

15 Les compositions d'additifs selon l'invention présentent l'avantage supplémentaire d'être stables au stockage pendant au moins plusieurs mois à des températures allant en général de - 15 °C à +40°C et peuvent donc être stockées, par exemple en dépôt, en raffinerie, avant mélange avec le gazole standard ou gazole non routier.

20 Selon un troisième objet l'invention concerne une composition de carburant liquide de type gazole comprenant :

- une majeure partie d'un mélange à base d'hydrocarbures liquides ayant des températures de distillation comprises entre 150 à 380°C, de préférence entre 160 et 370°C, plus préférentiellement entre 180 et 370°C. Ces mélanges sont en général
25 issus de coupes de types distillats moyens, issues de raffineries et/ou d'agrocarburants et/ou de biocarburants et/ou de biomasse et/ou de carburants de synthèse, et notamment de coupes kérosène en général riches en composés aromatiques (benzène, ...)

- une mineure partie comprenant au moins une composition d'additifs telle que
30 définie ci-dessus, et éventuellement un ou plusieurs autres additifs que ceux de la

ou des compositions d'additifs selon l'invention, qui peuvent ou non être sous forme de paquet d'additifs.

5 On entend par « carburant », un combustible qui alimente un moteur à combustion interne. En particulier, un carburant liquide de type gazole est considéré comme un combustible qui alimente un moteur de type Diesel.

10 On entend par « majeure partie », le fait que la composition de carburant liquide de type gazole comprend au moins 50% en masse du mélange à base d'hydrocarbures liquides.

15 Le mélange à base d'hydrocarbures liquides est, avantageusement, constitué par tout mélange d'hydrocarbures susceptibles d'être utilisé comme carburant Diesel. Les carburants Diesel comprennent généralement des coupes d'hydrocarbures ayant un intervalle de distillation (déterminé selon la norme ASTM D 86) compris entre 150 et 380°C, avec un point initial compris entre 150 et 180°C et un point final compris entre 340 et 380°C. La densité à 15°C des gazoles est classiquement comprise entre 0,810 et 0,860.

20 Selon un mode de réalisation particulier, la composition de carburant liquide de type gazole peut comprendre un produit d'origine renouvelable tel que des esters d'acides gras. La teneur en produit renouvelable de la composition de combustible liquide de type gazole est, avantageusement, d'au moins 0,2% massique. La composition de combustible liquide de type gazole peut comprendre au moins sept
25 parties en volume d'au moins un produit d'origine renouvelable. Le produit d'origine renouvelable est choisi parmi les esters d'acides gras, essentiellement ou exclusivement d'origine animal ou végétale. Les esters d'acides gras sont avantageusement des esters méthyliques d'acides gras (EMAG), essentiellement ou exclusivement d'origine végétale ou animale, par exemple des esters d'huiles
30 végétales et/ou animales, notamment esters méthyliques d'huiles végétales ou EMHV.

De préférence, la composition de carburant liquide de type gazole routier ou non routier selon l'invention comprend de 100 à 2000 ppm de préférence de 250 à 1500 ppm, plus préférentiellement de 250 à 1000 ppm massiques de composition(s) d'additifs telle(s) que définie(s) ci dessus.

Les éventuels autres additifs sont en général incorporés en quantités allant de 50 à 1500 ppm masse.

A titre d'exemples d'éventuels autres additifs, on peut citer, à titre non limitatif les additifs de lubrification ou anti-usure, les améliorants de combustion, les agents anti-mousse, les agents anticorrosion, les détergents.....

Les compositions de carburant liquide de type gazole selon l'invention peuvent être préparées par mélange du carburant liquide, de la ou des compositions d'additifs selon l'invention et du ou des éventuels autres additifs, en une ou plusieurs étapes, en général à température ambiante. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en mélangeant de manière séparée les composants de la composition d'additifs selon l'invention (additifs a) à c)), éventuellement additifs d) à i), le(s) solvant(s) et/ou co-solvant(s)), les éventuels autres additifs (sous forme de paquet ou non) avec le carburant de type gazole.

Selon un quatrième objet, l'invention concerne l'utilisation des compositions d'additifs telles que décrites ci-dessus comme agent améliorant la stabilité au stockage, la résistance à l'oxydation, la tenue à froid et, plus particulièrement, les performances moteurs notamment la réduction de l'encrassement (encrassement et colmatage) de carburants gazole, en particulier, de carburants gazole non routier.

L'invention concerne également l'utilisation des compositions de carburant liquides à base de gazole selon l'invention telles que définies plus haut comme combustibles de type gazole de qualité supérieure, i-e ayant des propriétés de stabilité au

stockage et vis-à-vis des matériaux, résistance à l'oxydation, tenue à froid et, plus particulièrement, des performances moteurs notamment une réduction de l'encrassement (encrassement et colmatage) supérieurs à celle d'un gazole routier et non routier de qualité standard (qui répond à minima aux spécifications de la norme EN 590).

Le gazole de qualité supérieure selon l'invention, i-e additivé avec au moins une composition d'additifs selon l'invention, peut être avantageusement utilisé comme combustible pour les moteurs des engins non routiers listés dans l'Arrêté du 10/12/10, à savoir

*les engins mobiles non routiers, tels que

- équipements de construction, notamment bulldozers, camions tout terrain, excavateurs tracteurs et chargeuses,
- équipements d'entretien des routes
- chasse-neige et balayeuses urbaines,
- machines agricoles automotrices, équipements de sylviculture,
- équipements de manutention, grues mobiles, chariots élévateurs,
- échelles et nacelles automotrices,
- équipements d'assistance aéroportuaire au sol
- équipements industriels de forage,
- compresseurs et motopompes,
- locomotives ferroviaires,
- groupes électrogènes ou hydrauliques sur camion,

*les tracteurs agricoles ou forestiers,

*les bateaux de plaisance,

*les bateaux de navigation intérieure.

Exemples Dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous, sont listées les caractéristiques des gazoles non routier conformes à l'arrêté du 10 décembre 2010, c'est-à-dire des gazoles non routiers de qualité standard.

Tableau 1 : Caractéristiques du gazole non routier (arrêté du 10 décembre 2010)

PROPRIETES	UNITE	LIMITES	
		Mini	Maxi
Indice de cétane mesuré		51,0	
Indice de cétane calculé		45,0	
Masse volumique (à 15°C)	kg/m ³	820	845
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	% (m/m)	-	8,0
Point d'éclair	°C	>55	-
Résidu de carbone (sur le résidu 10% de distillation)	%(m/m)	-	0,30
Teneur en cendre	%(m/m)	-	0,01
Teneur en eau	mg/kg	-	200
Contamination totale	mg/kg	-	24
Corrosion à la lame de cuivre (3 h à 50°C)	Cotation	Classe 1	
Stabilité à l'oxydation 1 :	g/m ³	-	25
	h	20	-
Stabilité à l'oxydation 2 : Variation de l'indice d'acide	mg KOH/g	-	0,30
Pouvoir lubrifiant diamètre de marque d'usure corrigée (wsd 1.4) à 60°C	µm	-	460
Viscosité à 40°C	mm ² /s	2,00	4,50
Distillation :			
-% (v/v) condensé à 250°C :	% (v/v)	-	65
-% (v/v) condensé à 350°C :	% (v/v)	85	-
-point 95% (V/V) condensé à :	°C	-	360
Teneur en esters d'acides gras conforme à l'arrêté du ** ** 2010 relatif aux caractéristiques des esters méthyliques d'acides gras	% (V/V)	-	7,0

5

Tableau 2 : Caractéristiques du gazole non routier (arrêté du 10/12/10) (suite)

SAISON	DATE	CLASSE	TLF(°C. max)
Eté	1 ^{er} avril - 31 octobre	B	0°C
Hiver	1 ^{er} novembre - 31 mars	E	-15°C
Gazole non routier grand froid		F	-20°C
TLF : température limite de filtrabilité			

Exemple 1- préparation de compositions d'additifs F1 à F5

On prépare plusieurs compositions d'additifs en mélangeant à température ambiante plusieurs des composants listés ci-dessous dans des proportions réunies dans le tableau 3

- N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (séquestrant de métaux a)
- BHT (anti-oxydant de type alkylphénol) b)
- PIBSI (agent dispersant c))
- dicyclohexylamine (neutralisateur d)
- solvant aromatique (mélange de Solvarex 10 et 10 LN
- mélange 50/50 en poids de copolymère EVA et terpolymère VEOVA en solution dans du solvant aromatique (additif de TLF e))
- benzotriazole (passivateur de métaux i))

Tableau 3

	Composants (% masse)						
	a) séquestrant	b) antioxydant	d) neutralisateur	c) dispersant	i) passivateur	e) TLF	Solvant
F1	1	5	0	0	0	14	80
F2	0	10	0	0	1	14	75
F3	1,5	4,5	0,75	1,5	1,5	14	76,25
F4	1	2,25	1,5	1,5	0	14	79,75
F5	1	3	0,5	1	1	14	79,5

On mesure la viscosité des compositions d'additifs F3 et F5 à 20, 40 et -10 °C selon la norme NF EN ISO 3104 ainsi que leur stabilité au stockage au cours du temps selon la méthode détaillée ci-dessous :

chaque composition d'additifs pure est placée dans une fiole tronconique en verre transparent qui est laissée fermée à une température constante choisie ; la composition testée est considérée comme stable et homogène à la température choisie si elle ne présente pas au-delà de 10 jours à ladite température, soit de phase démixée liquide dont la proportion serait supérieure à 0,5% de son volume,

soit de sédiment ou dépôt solide supérieur à 0,05% de son volume. Des essais de stabilité ont été réalisés à deux températures différentes :

- à la température du laboratoire (environ 20 °C) qui correspond aux conditions standard du test

5 - à -10°C, compte tenu de la présence de certains composants susceptibles de cristalliser et de former des dépôts à cette température.

Les résultats sont réunis dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Caractérisation	unité	Additifs	
		F5	F3
Viscosité 20°C	mm ² /s	7,486	8,451
Viscosité 40°C	mm ² /s	4,744	5,322
Viscosité -10°C	mm ² /s	30,28	33,96
Stabilité fiole tronconique Température Ambiante (20 °C) pendant 10 jours	-	0,05%v démixtion blanchâtre	t= 10jrs dépôt noir <0,05%v
Stabilité fiole tronconique -10 °C pendant 10 jours	-	aucune démixtion ni dépôt	aucune démixtion ni dépôt
MV @15 °C	kg/m ³	899,9	896,2

10

Exemple 2 - Évaluation de l'effet des compositions F1 à F5 sur l'encrassement injecteur diesel (injection directe) selon la procédure XUD9

Des essais d'encrassement d'injecteurs selon la procédure XUD9 ont été réalisés sur 5 compositions de gazole non routier B7 additivés avec les compositions F1 à F5 de l'exemple 1 respectivement ainsi que sur le même gazole non routier B7 vierge évalué en début et en fin de série de manière à encadrer les résultats et vérifier la stabilité du moteur.

15

Le test d'encrassement mis en œuvre présente les caractéristiques suivantes :

L'objectif de ce test est d'évaluer la performance des carburants et/ou de compositions d'additifs vis-à-vis de l'encrassement des injecteurs sur un moteur Peugeot XUD9 A/L à quatre cylindres et à injection indirecte Diesel.

20

On débute le test avec un moteur Peugeot XUD9 A/L à quatre cylindres et à injection indirecte 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 45 L. La perte de débit est mesurée sur 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%).

Tableau 5

Résultats d'essais moteur en procédure XUD9 : GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition Fi			
Essais encrassement	Compositions	Niveau d'encrassement injecteur* (%) (* moyenne des 4 injecteurs)	Gain / moyenne des essais 0 et 6 (%)
Essai 0	GOM B7 EN590	72	0,8
Essai 1	GOM B7 + F1	65,8	5,4
Essai 2	GOM B7 + F2	70,5	0,7
Essai 3	GOM B7 + F3	60,7	10,5
Essai 4	GOM B7 + F4	60,9	10,3
Essai 5	GOM B7 + F5	61,2	10
Essai 6	GOM B7 EN590	70,4	0,8
Moyenne Essais 0 +6	GOM B7 EN590	71,2	

Le gazole non routier contenant 7 % (vol/vol) ou (v/v) d'EMAG et répondant à la norme EN590 vierge testé présente un niveau d'encrassement de l'ordre de 70% (72% au début et 70,4% en fin de série). Toutes les compositions additivées testées présentent un niveau d'encrassement allant de 60,7 à 70,5%, donc équivalent ou inférieur à celui du gazole non routier B7 vierge testé. Les meilleurs cas mesurés présentent un gain supérieur ou égal à 10%.

On constate que les compositions F1, F3, F4 et F5 ont un effet plus favorable pour limiter l'encrassement des injecteurs XUD9.

Exemple 3 - Evaluation de la stabilité à l'oxydation

- 5 On mesure la stabilité à l'oxydation de compositions de gazole non routier B7 (GOM B7) additivées avec une des compositions d'additifs F1 à F5 selon la méthode Rancimat (norme EN15751) et à titre de comparaison celle du gazole non routier non additivé. Les résultats sont réunis dans le tableau 6.

10 **Tableau 6**

Stabilité à l'oxydation selon EN 15751 : GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition Fi			
Essais stabilité	Formulations	Temps d'induction (h)	Gain / GOM B7 vierge (h)
Essai 0	GOM B7 EN590	18	
Essai 1	GOM B7 + F1	33	15
Essai 2	GOM B7 + F2	> 48	>30
Essai 3	GOM B7 + F3	40	22
Essai 4	GOM B7 + F4	28	10
Essai 5	GOM B7 + F5	28	10

On constate que l'additivation du gazole non routier permet d'améliorer le temps d'induction (gain de 10 à >38 heures par rapport au carburant non additivé)

- 15 On mesure la stabilité à l'oxydation de compositions de gazole non routier B7 été additivés avec une des compositions d'additifs Fi selon la méthode détaillée dans la norme ISO 12205 (teneur en gommes) et selon la méthode détaillée dans la norme ISO 6618 (variation de l'indice d'acide).

- 20 Les résultats relatifs à la formation de gommes sont réunis dans le tableau 7 et ceux relatifs à l'indice d'acide sont réunis dans le tableau 8.

Tableau 7

Stabilité à l'oxydation selon EN 12205 à 115 °C: GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition Fi			
Essais stabilité	Compositions	Teneur en gommes (g/m ³)	Gain / GOM B7 vierge (g/m ³)
Essai 0	GOM B7 EN590	29	
Essai 1	GOM B7 + F1	24	5
Essai 2	GOM B7 + F2	21	8
Essai 3	GOM B7 + F3	11	18
Essai 5	GOM B7 + F5	14	15

Tableau 8

Variation indice d'acide ISO 6618 (mg KOH/g) : GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition Fi		
Essais stabilité	Compositions	Delta TAN (mg KOH/g)
Essai 0	GOM B7 EN590	4,73
Essai 1	GOM B7 + F1	0,02
Essai 2	GOM B7 + F2	0,95
Essai 3	GOM B7 + F3	0,4
Essai 4	GOM B7 + F4	0,81
Essai 5	GOM B7 + F5	0,71

5

On constate que les gazoles non routiers additivés avec les compositions F1 à F5 présentent une variation en teneur en gommes et une variation en indice d'acide limitée par rapport au gazole non additivé. Les formulations F3 et F5 sont les plus efficaces pour limiter la formation de gommes (tableau 7). Pour ce qui concerne la variation de l'indice d'acide, on constate que les compositions F1 et F3 sont les plus efficaces pour limiter l'évolution de l'acidité (tableau 8).

10

Exemple 4 – Evaluation de la résistance au contact des métaux

On mesure l'efficacité de la résistance au contact des métaux des compositions de gazole non routier additivées ou non avec une composition d'additifs Fi selon la méthode détaillée ci-dessous :

15

une plaque métallique de zinc ou de cuivre est mise en contact avec 100 mL du carburant dans un flacon de verre de 125 mL; la lame métallique est complètement

immergée pendant 7 jours à température ambiante (environ 20 °C). La surface métallique en contact avec le carburant est de 10 cm². Après cette période de contact, on dose les métaux cuivre ou zinc qui sont présents dans le carburant.

- 5 Les résultats sont réunis dans le tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9

Test de trempage 7 jours à 20°C : GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition Fi			
Essais extraction des métaux	Compositions	Teneur en Cu (mg/kg)	Teneur en Zn (mg/kg)
Essai 0	GOM B7 EN590	3	6,7
Essai 1	GOM B7 + F1	2,95	3,1
Essai 2	GOM B7 + F2	< 0,1	< 0,1
Essai 3	GOM B7 + F3	< 0,1	< 0,2
Essai 4	GOM B7 + F4	5,7	10,2
Essai 5	GOM B7 + F5	< 0,1	0,1

- 10 GOM B7 testé : GOM EN 590 ayant subi le trempage d'une lame de Cu et d'une lame de Zn pendant 7 jours à 20°C.

On constate que les compositions F2 ; F3 et F5 sont les plus efficaces pour limiter le passage en solution du cuivre et du zinc.

Exemple 5

- 15 Des essais de stabilité à l'oxydation selon la méthode Rancimat (norme EN15751) sont effectués sur les compositions de carburant préalablement mises en contact avec des métaux comme le zinc ou le cuivre comme décrit dans l'exemple 4. Les résultats obtenus selon la méthode Rancimat montrent une dégradation de la stabilité du GOM B7 par rapport aux essais de stabilité sur des carburants qui n'ont pas été mis en contact avec des métaux de l'exemple 3.

- 20

Les résultats sont réunis dans le tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10

GOM B7 à 6,7 ppm de Zn additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition F2 et F3			
Essais stabilité	Formulations	Temps d'induction (h)	Gain / GOM B7 vierge (h)
Essai 0	GOM B7 EN590	8	
Essai 2	GOM B7 + F2	12	4
Essai 3	GOM B7 + F3	41	33

On constate que le carburant additivé avec F3 est le plus efficace (temps d'induction le plus élevé).

Exemple 6

On mesure la température de filtrabilité selon la norme NF EN 116 de plusieurs gazoles non routier de type B0 (sans EMAG) ou B7 (avec 7% vol./vol. d'EMAG) EN 590 additivés ou non à 1000 ppm v/v avec la composition F3. On mesure aussi le gain de TLF par rapport au même gazole non additivé. Les résultats sont réunis dans le tableau 11.

Tableau 11

Evaluation de la tenue à froid TLF NF EN 116 – GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition F3			
GOM	TLF initiale (°C)	TLF GOM additivé (°C)	Gain TLF / GOM vierge (°C)
GOM B0 A	-1	-14	13
GOM B7 B	-2	-13	11
GOM B7 C	-18	-22	4
GOM B7 D	-15	-21	6
GOM B0 E	-16	-28	12
GOM B7 F	-14	-29	15

On constate que selon les gazoles testés, la composition F3 permet d'améliorer la TLF avec un gain de 4 à 15°C au taux d'additivation de 1000 ppm vol./vol..

Exemple 7 - Évaluation de l'effet de la composition F3 sur l'encrassement d'injecteur diesel (injection directe) selon la procédure CEC DW10 SG-F-098

Des essais d'encrassement d'injecteurs selon la procédure CEC DW10 référencée SG-F-098 ont été réalisés sur une composition de gazole B7 répondant à minima à la spécification EN 590, additivée avec la composition F3 de l'exemple 1, notée **G₁**, ainsi que sur la même composition de gazole B7 vierge, noté **G₀**, évaluées en début et en fin de série de manière à encadrer les résultats et vérifier la stabilité du moteur. Le test utilise un moteur DW10BTED4 développé par PSA Peugeot Citroën, d'une cylindrée de 1998 cm³, à injection directe diesel, conforme aux normes d'émission Euro 4 si le véhicule est équipé d'un filtre à particules. Le tableau 11 résume les caractéristiques principales du moteur :

Tableau 11

Architecture	4 cylindres en ligne, arbre à cames en tête, équipé d'un turbocompresseur et de recirculation des gaz d'échappement EGR
Performances	100kW @ 4000tr/min 320NM @ 2000tr/min
Système d'injection	Common rail avec injecteurs piézoélectriques, 6 trous développé par Continental Automotive, Pression d'injection maximale : 1660bar

Le test d'encrassement mis en œuvre présente les caractéristiques suivantes : La procédure d'encrassement dure 32h. Les 32h sont réparties en quatre périodes de 8h entrecoupées de périodes de macération de 4h chacune pendant lesquelles le moteur est à l'arrêt. Pour accélérer l'encrassement des injecteurs, 1ppm de zinc masse sous forme de neodécanoate de zinc de formule $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ est ajouté dans le carburant .

Le test évalue la perte de puissance du moteur après 32h de marche. Une faible perte de puissance traduit un faible encrassement. La composition d'additifs sera donc jugée par son caractère non encrassant et sa capacité à prévenir les dépôts lorsqu'elle est introduite dans le carburant en présence de zinc.

A chaque cycle, on mesure la valeur de la puissance sur le douzième pas (4000tr/min pleine charge). Le résultat de l'essai est la perte de puissance mesurée sur ce point entre la fin d'essai (moyenne linéaire des 5 dernières mesures) et le début de l'essai (moyenne linéaire des 5 premières mesures).

5 La figure 1 montre l'encrassement obtenu pour le carburant de référence $G_0 + 1\text{ppm Zn}$ et pour le carburant selon l'invention $G_1 + 1\text{ppm Zn}$.

A partir de ces mesures, on a déterminé une valeur de perte de puissance pour $G_0 + 1\text{ppm Zn}$ de l'ordre de -5,6% alors qu'aucune perte de puissance n'est observée pour $G_1 + 1\text{ppm Zn}$.

10

Ces résultats montrent que la composition gazole G_1 selon l'invention a, par conséquent, un caractère non encrassant. En outre, la composition d'additifs F3 est remarquable en ce qu'elle a une forte capacité à prévenir les dépôts lorsqu'elle est introduite dans un carburant gazole en présence de zinc.

15

Revendications

1. Compositions d'additifs comprenant les composants suivants :

- a) au moins un désactivateur de métaux ou agent chélatant,
- b) au moins un anti-oxydant de type phénol encombré (alkylphénol),
- c) au moins un agent dispersant et/ou détergent,
- i) au moins un passivateur de métaux,
- et éventuellement
- d) au moins un neutralisateur d'acidité (acid scavenger en anglais) de type amine aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ;
- e) au moins un additif de tenue à froid,
- f) au moins un traceur ou marqueur,
- g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant,
- h) au moins un agent biocide.

2. Compositions d'additifs selon la revendication 1, comprenant au moins un solvant organique hydrocarboné et/ou au moins un agent compatibilisant ou co-solvant.

3. Compositions d'additifs selon l'une des revendications 1 et 2, dans lesquelles le passivateur de métaux est choisi parmi les dérivés du triazole, seuls ou en mélange.

4. Compositions d'additifs selon la revendication 3, dans lesquelles le passivateur de métaux est choisi parmi les amines substituées par des groupements triazole, seules ou en mélange.

5. Compositions d'additifs selon la revendication 4, dans lesquelles le passivateur de métaux est choisi parmi la N,N-Bis(2-éthylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylméthanamine, (CAS 91273-04-0) et la N,N'-bis-(2 éthylhexyl)-4-méthyl-1H-benzotriazole amine (CAS80584-90-3), seules ou en mélange.

6. Compositions d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lesquelles

- 5 * les désactivateurs de métaux ou agents chélatants a) sont choisis parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD) ;
- * les anti-oxydants de type alkylphénol b) sont choisis parmi les molécules comprenant au moins un groupe phénol encombré (alkylphénols), seules ou en
- 10 mélange ,
- * les agents dispersants et/ou détergents c) sont choisis parmi les amines substituées, les polyétheramines, les produits de réaction entre un phénol substitué par une chaîne hydrocarbonée un aldéhyde et une amine ou polyamine ou de l'ammoniac, les dispersants carboxyliques, les dispersants aminés issus de la
- 15 réaction entre des aliphatiques halogénés de haut poids moléculaire avec des amines ou des polyamines, les dispersants polymériques obtenus par polymérisation d'alkylacrylates ou alkylméthacrylates (chaînes alkyles en C8 à C30), des aminoalkylacrylates ou acrylamides et des acrylates substitués par des groupements poly-(oxyéthylène) ;
- 20 * les éventuels neutralisateurs d'acidité d) sont choisis parmi les amines aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques, de préférence la diméthylcyclohexyldiamine ;
- * les éventuels additifs de tenue à froid e) sont choisis parmi les additifs améliorant le point d'écoulement (pour point), les additifs améliorant la température limite de
- 25 filtrabilité (TLF), les additifs améliorant le point de trouble (cloud point) et/ou les additifs anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines,
- * les passivateurs de métaux sont choisis parmi les amines substituées par des groupements triazole tels que la N,N-Bis(2-éthylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylméthanamine (CAS 91273-04-0) et la N,N'-bis- (2 éthylhexyl) -4-méthyl-1H-benzotriazole amine
- 30 (CAS80584-90-3).

7. Compositions d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant au moins

a) au moins un séquestrant de métaux a) choisi parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD),

b) au moins un agent anti-oxydant de type phénol encombré b), choisi parmi les molécules comprenant au moins un groupe phénol encombré, seules ou en mélange ,

c) au moins un agent dispersant et/ou détergent c) choisi, de préférence, parmi les PIBSI,

d) au moins un neutralisateur d'acidité de type amine d),

i) au moins un passivateur de métaux i) choisi parmi les amines substituées par des groupements triazole, tels que benzotriazole, toluyltriazole.

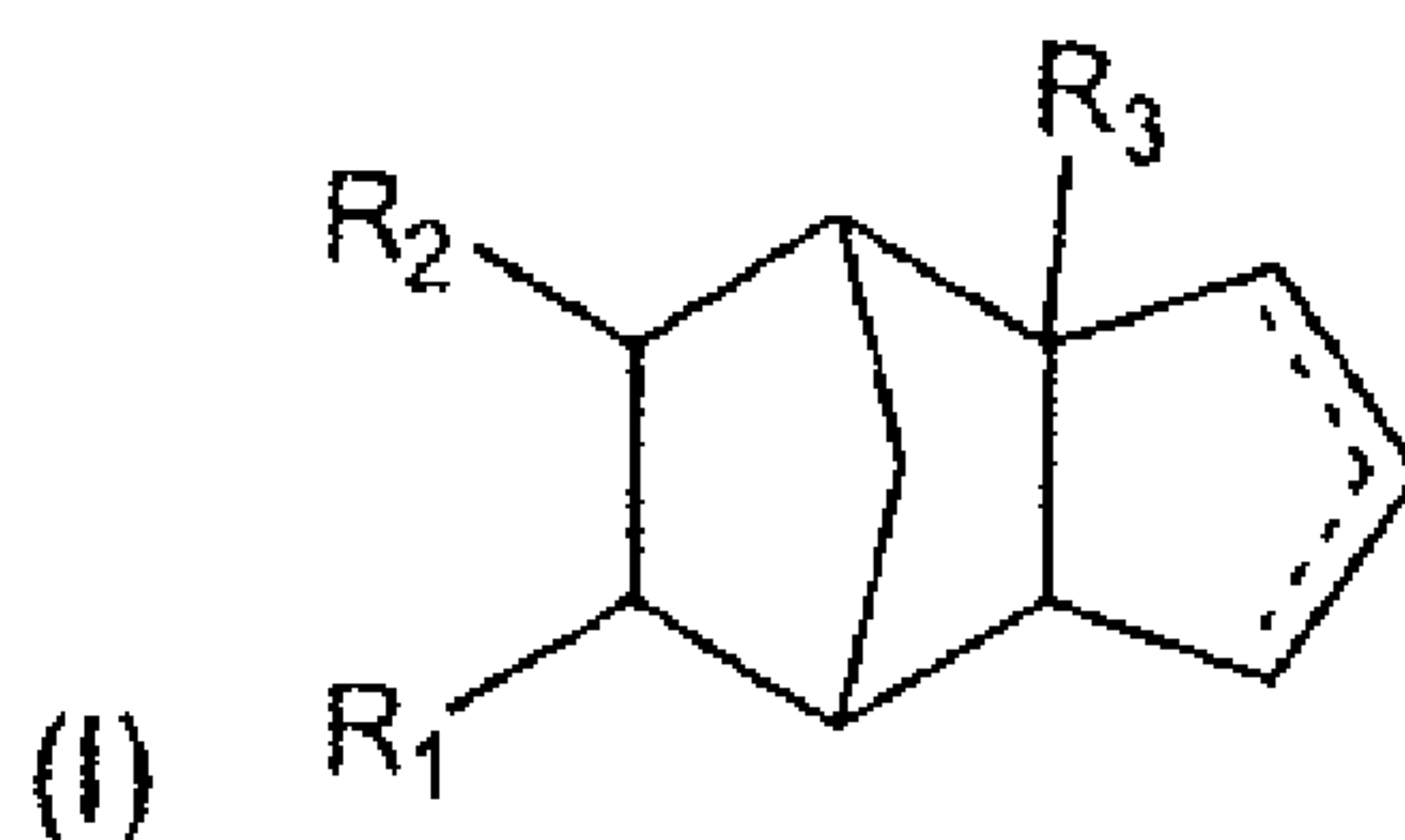
et éventuellement

e) au moins un additif améliorant la tenue à froid choisi parmi les copolymères EVA et/ou terpolymères VEOVA e),

f) au moins un marqueur ou traceur f),

g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant, choisi parmi :

* les composés tricycliques organiques décrits dans EP 1.591.514 qui sont des composés tricycliques organiques de formule (I) ci-après



dans laquelle le cycle cyclopentane est saturé ou insaturé, et R1, R2, R3, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux

hydrocarbonés comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes

ainsi que

- * les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques tels que la vanilline,
- * les esters aliphatiques ou aromatiques, tels que l'acétate de benzyle,
- * les alcools, tels que le linalol, les alcools phényléthyliques,
- * les cétones, telles que le camphre cristallisé, l'éthylmaltol,
- * les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle dérivée d'agrumes
- * leurs mélanges, et/ou

h) au moins un additif biocide h),

et de préférence le mélange d'au moins un composé tricyclique organique et d'au moins un aldéhyde, un ester, un hydroxyde, une cétone, une huile essentielle.

8. Compositions d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant :

- de 0,1 à 5 % masse et de préférence de 1 à 2 % masse de séquestrant(s) de métaux a),
- de 1 à 30 % masse et de préférence de 2,5 à 10 % masse d'agent(s) anti-oxydant(s) de type phénol encombré (alkylphénol) b),
- de 0,5 à 20 % masse et de préférence de 1 à 10 % masse d'agent(s) dispersant(s) et/ou détergent(s) c),
- de 0 à 20 % masse, de préférence de 0,5 à 20 % masse et avantageusement de 1 à 10 % masse de neutralisateurs d'acidité d),
- de 0 à 30 % masse et de préférence de 10 à 20 % masse d'additif(s) de tenue à froid e),
- de 0 à 5 % masse et de préférence de 0,2 à 5 % masse de traceur(s) f),
- de 0 à 10 % masse et de préférence de 2 à 5 % masse d'agent(s) parfumant(s) et/ou masquant(s) d'odeur et/ou réodorant(s) g),
- de 0 à 20 % masse et de préférence de 5 à 10 % masse et avantageusement de 1 à 2% masse d'agent(s) biocide(s) h),

- jusqu'à 5% masse, de préférence de 0,1 à 5 % masse, plus préférentiellement de 0,5 à 3,5 % masse de passivateur(s) de métaux i)

- de 10 à 80 % masse et de préférence de 20 à 50 % masse de solvant(s) organique(s) hydrocarboné(s),

5 - de 10 à 60 % masse et de préférence de 20 à 40 % masse d'agent(s) compatibilisant(s) ou co-solvant(s).

10 **9.** Procédé de préparation des compositions telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 8 par mélange, de préférence à température ambiante, des composants a) à c) et du composant i), et éventuellement des composants e) à h) et/ou du ou des solvants et/ou agents compatibilisants et/ou d'autres composants, en une ou plusieurs étapes.

10. Composition de carburant liquide de type gazole comprenant :

15 - une majeure partie d'un mélange à base d'hydrocarbures liquides ayant des températures de distillation comprises entre 150 et 380°C ;

- une mineure partie comprenant au moins une composition d'additifs telle que définie dans l'une des revendications 1 à 8, et éventuellement un ou plusieurs autres additifs que ceux de la ou des compositions d'additifs selon l'invention.

20

11. Composition de carburant liquide de type gazole selon la revendication 10 comprenant de 100 à 2000 ppm, de préférence de 250 à 1000 ppm massiques de composition(s) d'additifs telle(s) que définie(s) dans l'une des revendications 1 à 8.

25 **12.** Composition de carburant liquide de type gazole selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisée en ce que les autres additifs sont choisis parmi les additifs de lubrification ou anti-usure, les améliorants de combustion, les agents anti-mousse, les agents anticorrosion, les détergents.

13. Composition de carburant liquide de type gazole selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée que les autres additifs sont incorporés en quantités allant de 50 à 1500 ppm masse.

5 **14.** Composition de carburant liquide de type gazole non routier selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, comprenant au moins sept parties en volume d'au moins un produit d'origine renouvelable.

10 **15.** Composition de carburant liquide de type gazole non routier selon la revendication 14, dans laquelle le produit d'origine renouvelable est choisi parmi les esters d'acides gras, essentiellement ou exclusivement d'origine animale ou végétale.

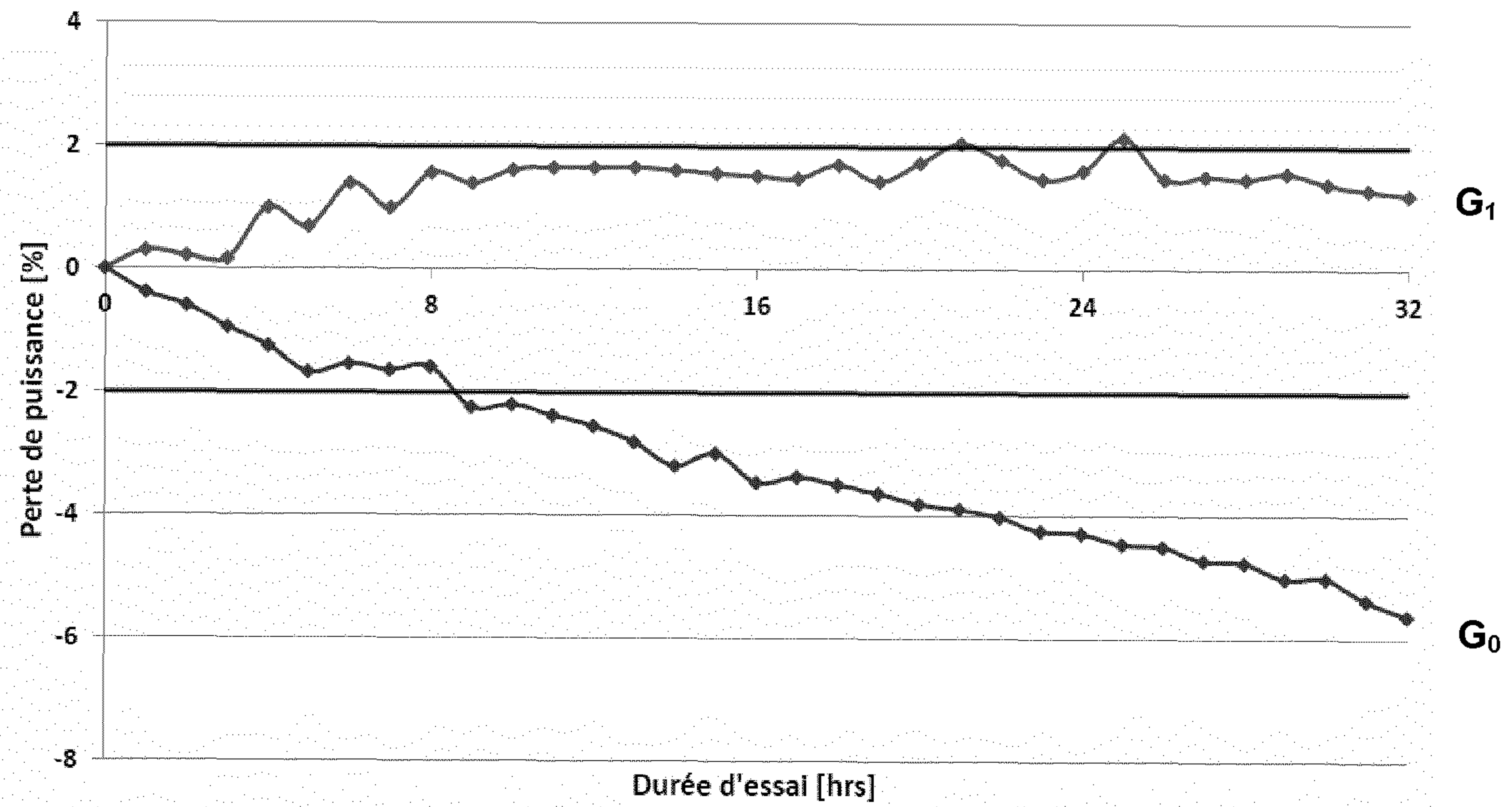


FIGURE 1