

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 646 434

21 N° d'enregistrement national :

89 05859

51 Int Cl<sup>5</sup> : C 10 L 1/14 // C 10 L 10/04.

12

## DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION À UN BREVET D'INVENTION

A2

22 Date de dépôt : 28 avril 1989.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 44. du 2 novembre 1990.

60 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés : 1<sup>re</sup> addition au brevet 88 08899 pris le 29 juin  
1988.

71 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, Or-  
ganisme Professionnel et ELF FRANCE. — FR.

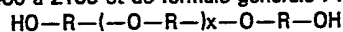
72 Inventeur(s) : Xavier Montagne ; Rémy Touet ; Danièle  
Eber ; Philippe Mulard.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : Institut Français du Pétrole.

54 Formulation d'additifs pour carburants comprenant au moins une composition obtenue à partir d'une hydroxymida-  
zoline et d'une polyamine et son utilisation comme additif pour carburants.

57 Formulation d'additifs, notamment pour carburants, com-  
prenant au moins un constituant A et au moins un constituant  
B ledit constituant A consistant en au moins un polyglycol,  
soluble dans ledit carburant, de masse moléculaire moyenne en  
nombre de 480 à 2100 et de formule générale I :



dans laquelle chacun des groupes R indépendamment repré-  
sente un groupe hydrocarboné ayant de 2 à 6 atomes de  
carbone et x représente le degré moyen de polymérisation; et  
ledit constituant B consistant en au moins une composition  
résultant, dans une première étape, de la réaction d'au moins  
un acide ou un anhydride alcinyli- ou polyalcinyli-succinique sur  
au moins une 1-(2-hydroxyéthyl)-imidazoline substituée en posi-  
tion 2 par un radical alkyle ou alcinyli, linéaire ou ramifié, ayant  
de 1 à 25 atomes de carbone, dans un rapport molaire  
imidazoline/dérivé succinique de 0,1:1 à 0,9:1 avec élimination  
d'au moins 0,15 mole d'eau par mole d'imidazoline, puis dans  
une deuxième étape, de la réaction du produit issu de la  
première étape sur au moins une polyamine, comportant au  
moins un groupe amino primaire terminal, en quantité repré-  
sentant au moins 0,1 mole par mole de dérivé succinique  
employé dans la première étape.

Utilisation de ces formulations comme additifs multifonction-  
nels dans les carburants à base d'hydrocarbures ou d'un  
mélange d'hydrocarbures et d'au moins un composé oxygéné  
choisi dans le groupe formé par les alcools et les éthers.

FR 2 646 434 - A2

D

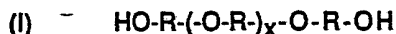
On a décrit dans la demande de brevet principal déposée le 29 juin 1988, sous le numéro d'enregistrement national 88/08899, des compositions utilisables comme additifs multifonctionnels dans les carburants et en particulier pour les carburants employés dans les moteurs à allumage commandé.

5 Les compositions selon ce brevet principal résultent, dans une première étape, de la réaction d'au moins un acide ou un anhydride alcényl- ou polyalcényl-succinique sur au moins une 1-(2-hydroxyéthyl)-imidazoline substituée en position 2 par un radical alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 25 atomes de carbone, dans un rapport molaire imidazoline/dérivé succinique de 0,1 : 1 à 0,9 : 1, avec  
10 élimination d'au moins 0,15 mole d'eau par mole d'imidazoline, puis, dans une deuxième étape, de la réaction du produit issu de la première étape sur au moins une polyamine, comportant au moins un groupe amino primaire terminal, en quantité représentant au moins 0,1 mole par mole de dérivé succinique employé dans la première étape.

15 Les compositions décrites dans cette demande de brevet principal ont d'excellentes propriétés détergentes au niveau des soupapes d'admission et du carburateur, et ont également de très bonnes propriétés d'anticorrosion. Ces compositions utilisées dans les carburants employés pour les moteurs à allumage commandé inhibent, ou réduisent largement, les dépôts sur les soupapes d'admission, ainsi que l'encrassement  
20 des carburateurs ou des injecteurs.

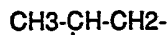
La présente addition a pour objet de décrire des formulations d'additifs pour carburants permettant d'obtenir des propriétés améliorées par rapport à celles obtenues avec les compositions selon la demande de brevet principal. Les formulations de la présente demande de brevet d'addition ont en particulier des propriétés de  
25 détergence-soupape supérieures à celles des compositions de la demande de brevet principal, comme cela sera démontré à l'aide d'une procédure d'essai particulièrement sévère sur banc moteur Mercedes M102E.

Selon la présente invention, les formulations d'additifs, notamment pour carburants, comprennent au moins un constituant (A) et au moins un constituant (B), ledit  
30 constituant (A) consistant en au moins un polyglycol, soluble dans ledit carburant, de masse moléculaire moyenne en nombre de 480 à 2 100 et de formule générale (I) :



5 dans laquelle chacun des groupes R indépendamment représente un groupe hydrocarboné ayant de 2 à 6 atomes de carbone et x représente le degré moyen de polymérisation ; et ledit constituant (B) consistant en au moins une composition telle que celles décrites dans la demande de brevet principal et plus particulièrement selon l'une des revendications 1 à 9 de cette demande de brevet principal.

10 Dans les formulations selon la présente invention, le constituant (A) est de préférence un polyglycol de formule générale (I) ci-avant dans laquelle chacun des groupes R indépendamment représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 4 atomes de carbone et le plus souvent un groupe éthylène ou propylène. Parmi les polyglycols de formule générale (I) particulièrement préférés, on peut citer ceux dans lesquels chacun des groupes R représente un groupe propylène de formule :



15 Le constituant (A) est de préférence un polyglycol de masse moléculaire moyenne en nombre de 600 à 1 800 et le plus souvent de 650 à 1 250. L'indice de polydispersité du polyglycol employé comme constituant (A) dans les formulations selon la présente invention est habituellement d'environ 1 à 1,25 et le plus souvent d'environ 1 à 1,15.

20 D'une manière générale, dans la présente addition sont incluses toutes les indications contenues dans la demande de brevet principal, par voie de référence à cette dernière. En particulier, le constituant (B) des formulations selon la présente invention est celui formé par les compositions décrites dans cette demande de brevet principal et obtenues selon le processus général de synthèse décrit dans cette demande de brevet principal.

25 Les formulations d'additifs de la présente invention sont principalement utilisées comme additifs multifonctionnels pour carburants, par exemple pour les carburants à base d'hydrocarbures ou à base d'un mélange d'hydrocarbures et d'au moins un composé oxygéné choisi habituellement dans le groupe formé par les alcools et les éthers, ou les carburants non hydrocarbonés tels que par exemple les alcools ou les mélanges d'alcools. Les formulations de la présente invention sont particulièrement

bien adaptées pour être utilisées comme additifs pour les carburants employés dans les moteurs à allumage commandé.

5 A titre d'exemple de carburants, on peut citer les essences telles que par exemple celles définies par la norme ASTM D-439, les gas-oils ou carburants Diesel tels que, par exemple, ceux définis par la norme ASTM D-975. Ces carburants peuvent également contenir d'autres additifs que les formulations de la présente invention, par exemple des additifs antidétonants tels que des composés de plomb (par exemple le plomb tétraéthyle), du méthyltertiobutyléther, du méthyltertioamyléther, ou un mélange de méthanol et d'alcool tertiobutylique, des additifs antigels et des réducteurs d'exigence en octane.

10 Les formulations de la présente invention sont utilisées en quantité suffisante pour obtenir une diminution importante des dépôts sur les divers organes du moteur, par exemple au niveau du carburateur et plus particulièrement au niveau des soupapes d'admission. Habituellement, on emploie des quantités représentant de 20 à 3 000 ppm (partie par million) en poids de formulation (matière active) par rapport au poids du carburant, de préférence de 80 à 2 000 ppm et le plus souvent de 160 à 1 500 ppm.

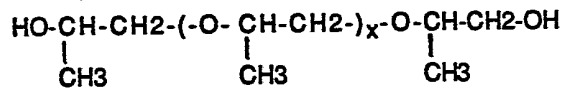
20 Dans les formulations de la présente invention, la quantité du constituant (A) en poids est habituellement d'environ 10 à environ 2 000 ppm, de préférence d'environ 30 à 1 300 ppm et le plus souvent d'environ 60 à 1 000 ppm et la quantité du constituant (B) en poids est habituellement d'environ 10 à 1 000 ppm, de préférence d'environ 50 à 700 ppm et le plus souvent d'environ 100 à 500 ppm. Dans ces formulations, la quantité de chacun des constituants (A) et (B) est habituellement telle que le rapport A/B de ces quantités soit d'environ 0,05 : 1 à environ 20 : 1 et de préférence d'environ 0,1 : 1 à environ 10 : 1.

25 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée. Les exemples 2, 3, 7, 8, 9, 10, 12 et 13 sont donnés à titre de comparaison.

#### Exemple 1

On prépare des solutions à 40 % en poids de matière active, dans le xylène, de

formulations F1 à F5 comprenant diverses quantités pondérales de la composition obtenue dans l'exemple 1 de la demande de brevet principal (constituant (B)) et pour certaines d'entre elles du polypropylèneglycol (constituant (A)) de formule :



5 dont la masse moléculaire moyenne en nombre est de 922 ( $x = 13,6$ ) et dont la polydispersité est de 1,1. La formulation F1 contient le constituant (B) formé par la composition obtenue dans l'exemple 1 de la demande de brevet principal et ne contient pas de polypropylèneglycol ; la formulation F2 comprend chacun des constituants (A) et (B) dans un rapport pondéral A/B de 2 : 3, soit environ 0,66 : 1 ; la formulation F3 comprend chacun des constituants (A) et (B) dans un rapport pondéral A/B de 1 : 1; la formulation F4 comprend chacun des constituants (A) et (B) dans un rapport pondéral A/B de 5 : 3, soit environ 1,66 : 1; et la formulation F5 contient le polypropylèneglycol (constituant (A)) décrit ci-avant et ne contient pas de  
10  
15 constituant (B).

#### Exemples 2 à 8

Une série d'essais est effectuée de manière à évaluer les propriétés de détergence-soupape de diverses formulations. Les essais ont été réalisés sur banc moteur Mercedes M102E, sans additif dans le cas de l'exemple 2 et avec addition d'additifs dans le carburant dans le cas des exemples 3 à 8 inclus. La procédure d'essai est une  
20 procédure classique comprenant l'utilisation d'un moteur ayant 4 cylindres, de type Mercedes M102E, ayant une cylindrée de 2 299 cm<sup>3</sup> et un taux de compression de 9/1. La procédure de test est une procédure cyclique, chaque cycle comprenant quatre périodes successives de fonctionnement:

- 25
- 30 s (secondes) à 800 tr/min (tours par minute) sous une charge nulle,
  - 60 s à 1 300 tr/min sous une charge de 31 newtons ( $\text{m} \times \text{kg} \times \text{s}^{-2}$ ),
  - 120 s à 1 850 tr/min sous une charge de 34 newtons et
  - 60 s à 3 000 tr/min sous une charge de 37 newtons.

La durée de chaque test est habituellement de 40 à 150 heures ; dans les exemples 2 à 8, la durée de l'essai a été fixée à 40 heures. Au départ de chaque test, le moteur est conditionné avec des soupapes neuves que l'on pèse. En fin d'essai, les soupapes sont démontées, lavées à l'hexane, séchées, puis pesées après élimination physique (par grattage) des dépôts formés sur la soupape côté chambre de combustion. Les résultats présentés ci-après donnent la moyenne des dépôts en poids rapportée à une soupape, calculée à partir du poids de dépôts mesuré, sur la tulipe de chaque soupape d'admission, par différence entre le poids de ladite soupape neuve et le poids de ladite soupape à la fin de chaque essai après élimination des dépôts côté chambre de combustion. On évalue également par cotation visuelle l'état de chaque soupape (côté admission : tulipe) en terme de mérite de 1 à 10 selon la procédure habituellement dénommée CRC ( initiales anglaises de Coordinating Research Council) par les hommes du métier ; les résultats sont exprimés ci-après sous forme de moyenne par soupape ; un mérite de 10 correspond à une soupape propre et un mérite de 1 à une soupape très encrassée. On évalue également, au cours du démontage des soupapes, l'aspect collant ou non collant des dépôts formés sur les soupapes d'admission côté admission. La tendance à former des dépôts d'aspect collant pourrait indiquer, à terme, une tendance à l'apparition future du phénomène dit de collage des soupapes, phénomène qu'il est souhaitable d'éviter. Le carburant utilisé dans ces évaluations est un supercarburant sans plomb, comprenant 2 % en volume d'un mélange de méthanol et de tertiobutanol dans un rapport volumique de 1,5 : 1. Ce supercarburant, d'indice d'octane moteur de 85 et d'indice d'octane recherche de 95, a un point initial de distillation de 32°C et un point final de distillation de 227°C ; il comprend en volume :

- 49 % d'aromatiques
- 11 % d'oléfines
- 40 % de composés saturés (paraffines + naphthéniques).

Les formulations sont ajoutées au carburant de manière à obtenir une concentration, en poids de matière active dans le carburant additivé, précisée pour chaque exemple dans le tableau I ci-après donnant les résultats obtenus.

Tableau I

Exemple	Additif quantité	Moyenne des dépôts en mg	Moyenne CRC	Aspect des dépôts	
5	2*	0 ppm	239	7,7	
	3*	F1 : 300 ppm	113	8,9	collants
10	4	F2 : 500 ppm 200 ppm de A et 300 ppm de B	30	9,7	légèrement collants
15	5	F3 : 600 ppm 300 ppm de A et 300 ppm de B	7	9,8	non collants
20	6	F4 : 800 ppm 500 ppm de A et 300 ppm de B	50	8,7	légèrement collants
	7*	F1 : 600 ppm	120	8,6	collants
25	8*	F5 : 600 ppm	203	7,8	

\* comparaison

#### Exemples 9 à 13

30 Une série d'essais est effectuée de manière à évaluer les propriétés de détergence-souape de diverses formulations. Les essais ont été réalisés en suivant la procédure décrite en liaison avec les exemples 2 à 8. Dans ces exemples, la durée des essais a été fixée à 60 heures et le carburant employé est un carburant sans plomb, comprenant en volume :

- 26 % d'aromatiques
- 6,3 % d'oléfinés
- 67,7 % de composés saturés (paraffines + naphthéniques).

5 Les formulations sont ajoutées au carburant de manière à obtenir une concentration, en poids de matière active dans le carburant additivé, précisée pour chaque exemple dans le tableau II ci-après donnant les résultats obtenus.

**Tableau II**

Exemple	Additif quantité	Moyenne des dépôts en mg	Moyenne CRC
10 9*	0 ppm	172	8,8
10*	F1 : 300 ppm	80	9,5
15 11	F3: 600 ppm 300 ppm de A et 300 ppm de B	10	9,7
20 12*	F1 : 600 ppm	87	9,4
13*	F5 : 600 ppm	165	8,8

\* comparaison

25 L'analyse des résultats obtenus dans les exemples précédents montre que les formulations selon la présente invention permettent de réduire très largement les quantités de dépôts formés sur les soupapes d'admission et également de changer l'aspect de ces dépôts par rapport à celui qu'ils ont en présence d'un additif tel que ceux décrits dans la demande de brevet principal. L'obtention de dépôts d'aspect non  
30 collant permet de supposer que le phénomène de collage des soupapes n'apparaîtra pas.

## REVENDICATIONS

1 - Formulation d'additifs, notamment pour carburants, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un constituant (A) et au moins un constituant (B), ledit constituant (A) consistant en au moins un polyglycol, soluble dans ledit carburant, de masse moléculaire moyenne en nombre de 480 à 2 100 et de formule générale (I) :



dans laquelle chacun des groupes R indépendamment représente un groupe hydrocarboné ayant de 2 à 6 atomes de carbone et x représente le degré moyen de polymérisation ; et ledit constituant (B) consistant en au moins une composition selon l'une des revendications 1 à 9 de la demande principale.

10 2 - Formulation selon la revendication 1 dans laquelle le constituant (A) est un polyglycol de formule générale (I) dans laquelle chacun des groupes R indépendamment représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 4 atomes de carbone.

15 3 - Formulation selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le constituant (A) est un polyglycol de formule générale (I) dans laquelle chacun des groupes R indépendamment représente un groupe éthylène ou propylène.

4 - Formulation selon l'une des revendications 1 à 3 dans laquelle le constituant (A) est un polyglycol de formule générale (I) dans laquelle chacun des groupes R représente un groupe propylène.

20 5 - Formulation selon l'une des revendication 1 à 4 dans laquelle le constituant (A) est un polyglycol de formule générale (I) ayant un indice de polydispersité d'environ 1 à environ 1,25.

25 6 - Utilisation d'une formulation d'additifs selon l'une des revendications 1 à 5 comme additif pour carburant à base d'hydrocarbures ou d'un mélange d'hydrocarbures et d'au moins un composé oxygéné choisi dans le groupe formé par les alcools et les éthers.

- 7 - Utilisation d'une formulation d'additifs selon l'une des revendications 1 à 5 comme additif pour un carburant employé dans les moteurs à allumage commandé.
- 8 - Utilisation selon la revendication 6 ou 7 dans laquelle on ajoute de 20 à 3 000 ppm en poids de la formulation d'additifs dans le carburant.
- 5 9 - Utilisation selon la revendication 8 dans laquelle la formulation d'additifs comprend de 10 à 2 000 ppm en poids du constituant (A) et de 10 à 1 000 ppm en poids du constituant (B).
- 10 10 - Utilisation selon la revendication 9 dans laquelle la quantité de chacun des constituants (A) et (B) est telle que le rapport A/B de ces quantité soit d'environ 0,05 : 1 à environ 20 : 1.