(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 143 625***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **22 13833**

(51) Int Cl[8] : ***C 10 L 1/28*** *(2023.01), C 10 L 1/02, 1/22, 10/18, 10/04, 1/08*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 19.12.22.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 21.06.24 Bulletin 24/25.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

( ) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *TotalEnergies OneTech SAS* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** CALLU Cyrille et JACQUETTON Stéphanie.

(73) **Titulaire(s) :** TotalEnergies OneTech SAS.

(74) **Mandataire(s) :** Casalonga.

(54) Composition de carburant comprenant une base renouvelable, un ester d'acide gras et un additif polysiloxane.

(57) La présente invention a pour objet une composition de carburant comprenant une ou plusieurs bases constituées d'acides gras et/ou d'esters d'acides gras hydrogénés en association avec au moins un composé choisi parmi les esters méthyliques et éthyliques d'acides gras et au moins un additif choisi parmi les polysiloxanes et les polysiloxanes oxyalkylénés.

La présente invention porte également sur l'utilisation d'une telle composition de carburant pour alimenter un moteur notamment de type Diesel.

FR 3 143 625 - A1

Description

Titre de l'invention : Composition de carburant comprenant une base renouvelable, un ester d'acide gras et un additif polysiloxane

[0001] La présente invention porte sur une composition de carburant comprenant une ou plusieurs bases constituées d'acides gras et/ou d'esters d'acides gras hydrogénés telles que des huiles végétales hydrotraitées en association avec au moins un composé choisi parmi les esters méthyliques et éthyliques d'acides gras et au moins un additif choisi parmi les polysiloxanes et les polysiloxanes oxyalkylénés.

[0002] La présente invention porte également sur l'utilisation d'une telle composition pour alimenter un moteur notamment de type Diesel.

ETAT DE L'ART ANTERIEUR

[0003] La lutte contre le réchauffement climatique nécessite de développer de nouveaux carburants à faible impact environnemental. Une solution prometteuse consiste à remplacer les bases d'origine fossile traditionnellement employées par des bases d'origine biologique telles que notamment des bases issues des procédés d'hydrogénation des esters et acides gras naturels appelés en anglais Hydrogenated Esters and Fatty Acids (HEFA) pour esters et acides gras hydrogénés, telles que par exemple des bases issues des procédés d'hydrotraitement d'huiles végétales, également connues sous l'appellation HVO de l'anglais « hydrotreated vegetable oil » c'est-à-dire huiles végétales hydrotraitées. Ces bases sont essentiellement constituées de paraffines (alcanes) linéaires et ramifiés.

[0004] La tendance est d'augmenter de plus en plus les proportions de ces bases renouvelables par rapport aux bases classiques issues de la distillation du pétrole, voire même de chercher formuler des compositions de carburant exclusivement à partir de telles bases. En particulier, pour des raisons environnementales et/ou de disponibilité des ressources, la réglementation de nombreux pays incite à introduire dans les carburants des quantités croissantes de bases d'origine renouvelables telles que les bases de type HEFA et notamment les bases HVOs.

[0005] Poursuivant ses recherches en matière de développement de compositions de carburants d'origine renouvelable, la Demanderesse a cherché à formuler des compositions comprenant de telles bases en mélange avec des esters d'acides gras tels que les esters méthyliques et esters éthyliques d'acides gras.

[0006] Toutefois, la formulation de compositions de carburant à partir de tels mélanges s'est avérée poser un certain nombre de difficultés, en particulier de contrôle du moussage.

[0007] De par leurs procédés de fabrication mais également en raison de la condensation d'eau lors de leur transport et de leur stockage, les compositions de carburant peuvent

comprendre une quantité variable d'eau pouvant aller jusqu'à quelques pourcents en masse. La présence d'eau aboutit généralement à la formation d'émulsions au sein du carburant, qui peuvent être relativement stables et sont la cause de nombreux problèmes lors du transport, de la distribution et de la combustion du carburant.

[0008] Par exemple, la formation d'émulsions complique et ralentit les opérations de remplissage des réservoirs des véhicules. De la mousse se forme dans les dispositifs distributeurs de carburant, ce qui conduit à des phénomènes de débordement au moment du remplissage des réservoirs. Par ailleurs, le volume important occupé par la mousse dans le réservoir du véhicule conduit à remplissage insuffisant de celui-ci. De plus, les émulsions peuvent provoquer l'obstruction des filtres des moteurs et accélérer la corrosion des pièces des moteurs.

[0009] La Demanderesse a constaté que l'ajout esters d'acides gras, y compris à des teneurs modérées de quelques pourcents en masse, à des bases constituées d'acides gras et/ou d'esters d'acides gras hydrogénés, augmentait de manière très importante les phénomènes de moussage.

[0010] En outre, les additifs détergents ioniques tels que les sels d'ammonium quaternaires souvent employés dans les compositions de carburant ont tendance à augmenter la stabilité des émulsions et à ralentir la désémulsion du carburant.

OBJET DE L'INVENTION

[0011] La présente invention vise à remédier aux problèmes décrits ci-avant.

[0012] La présente invention vise notamment à proposer une composition de carburant à base d'un mélange d'acides gras et/ou d'esters d'acides gras hydrogénés (HEFA) avec des esters méthyliques ou éthyliques d'acides gras, qui présente des propriétés améliorées.

[0013] La Demanderesse a maintenant découvert que l'ajout, à une base carburant constituée d'acides gras et/ou d'esters d'acides gras hydrogénés, d'un ou plusieurs esters méthyliques ou éthyliques d'acides gras en une teneur minimale de 2% en masse en association avec un ou plusieurs additifs choisis parmi les polysiloxanes et les polysiloxanes oxyalkylénés, permettait de formuler une composition de carburant dans laquelle la formation d'émulsions est substantiellement réduite.

[0014] La présente invention a ainsi pour objet une composition de carburant comprenant :

a) au moins 50% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, d'une ou de plusieurs coupes d'hydrocarbures paraffiniques constituée(s) d'acides gras et/ou d'esters d'acides gras hydrogénés (HEFA) ;

b) au moins 2% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, d'un ou plusieurs esters choisis parmi les esters méthyliques et les esters éthyliques d'acides gras ; et

c) un ou plusieurs additifs choisis parmi les polysiloxanes et les polysiloxanes oxy-

alkylénés.

[0015] En particulier, la Demanderesse a découvert de manière inattendue que l'association du ou des esters méthyliques et éthyliques d'acides gras et du ou des additifs choisis parmi les polysiloxanes et les polysiloxanes oxyalkylénés permettait de formuler des compositions de carburant à base d'acides gras et/ou d'esters d'acides gras hydrogénés tels que par exemple des huiles végétales hydrotraitées ayant des niveaux de moussage très bas. Non seulement le volume de mousse est diminué, mais également et de manière surprenante le temps de disparition de la mousse est fortement réduit.

[0016] La composition selon l'invention présente un niveau de moussage extrêmement bas, y compris lorsqu'elle contient des teneurs substantielles d'additifs détergents ioniques tels que notamment des sels d'ammonium quaternaires et/ou des bétaïnes.

[0017] La teneur en hydrocarbures aromatiques de la composition selon l'invention est avantageusement inférieure à 5% en masse, de préférence inférieure à 2% en masse, plus préférentiellement inférieure à 1% en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0018] Selon un mode de réalisation préféré, la teneur en hydrocarbures naphténiques de la composition selon l'invention est inférieure à 5% en masse, de préférence inférieure à 4% en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0019] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la teneur totale en hydrocarbures naphténiques et en hydrocarbures aromatiques de la composition selon l'invention est inférieure à 5% en masse, de préférence inférieure à 4% en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0020] Ses excellentes propriétés rendent la composition de carburant utilisable dans de nombreuses applications incluant les véhicules automobiles modernes, notamment les véhicules comprenant un moteur Diesel, y compris les moteurs les plus perfectionnés tels que les moteurs Diesel à injection directe à très haute pression.

[0021] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

[0022] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de … à … ».

Par ailleurs, les expressions « au moins un » et « au moins » utilisées dans la présente description sont respectivement équivalentes aux expressions « un ou plusieurs » et « supérieur ou égal ».

Enfin, de manière connue en soi, on désigne par composé ou groupe en C_N un composé ou un groupe contenant dans sa structure chimique N atomes de carbone.

[0023] **DESCRIPTION DETAILLEE**

<u>La coupe d'hydrocarbures paraffiniques (a)</u>

La composition selon l'invention comprend au moins 50% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, d'une ou de plusieurs coupes d'hydrocarbures paraffiniques constituées d'acides gras et/ou d'esters d'acides gras hydrogénés (HEFA).

[0024] Les acides gras et esters d'acides gras peuvent provenir de nombreuses sources, incluant les huiles et les graisses végétales, les huiles et les graisses animales, les huiles recyclées (par exemple les huiles alimentaires, les huiles de cuisson).

[0025] Selon un mode de réalisation préféré, la ou les coupes d'hydrocarbures paraffiniques (a) sont constituée(s) d'huiles végétales hydrotraitées, également connues sous l'appellation HVO (de l'anglais « hydrotreated vegetable oils »). Il s'agit d'huiles d'origine végétale qui ont subi des traitements successifs incluant un hydrotraitement et une éventuelle isomérisation. Les procédés de préparation de telles huiles végétales hydrotraitées sont connus en soi.

[0026] Des exemples de matières premières végétales appropriées pour l'obtention de telles huiles végétales hydrotraitées comprennent l'huile de colza, l'huile de canola, l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de chanvre, l'huile d'olive, l'huile de lin, l'huile de moutarde, l'huile de palme, l'huile de ricin, l'huile de coco.

[0027] Les demandes de brevet WO2016/185046 et WO2016/185047 décrivent des exemples non limitatifs de méthodes permettant d'obtenir des coupes d'huiles végétales hydrotraitées utilisables comme bases carburant.

[0028] La ou les coupes d'hydrocarbures paraffiniques (a) présentent une gamme de distillation avantageusement comprise dans la gamme allant de 100 à 400°C, de préférence de 130 à 350°C, et plus préférentiellement de 150 à 320°C.

[0029] La gamme de distillation de ladite coupe d'hydrocarbures paraffiniques est déterminée conformément à la norme NF EN ISO 3405.

[0030] La ou les coupes d'hydrocarbures paraffiniques (a) ont avantageusement une teneur en paraffines supérieure ou égale à 90% en masse, de préférence supérieure ou égale à 95% en masse, et mieux encore supérieure ou égale à 96% en masse, par rapport à la masse totale de la ou des coupes (a).

[0031] Par « paraffines » on désigne de manière connue en soi les alcanes ramifiés (également dénommés iso-paraffines ou iso-alcanes) et les alcanes non ramifiés (également dénommés n-paraffines ou n-alcanes).

[0032] Les paraffines présentes dans la ou les coupes d'hydrocarbures paraffiniques selon l'invention comprennent avantageusement de 10 à 20 atomes de carbone. De préférence, elles sont constituées à au moins 60% en masse, plus préférentiellement à au moins 80% en masse et mieux encore à au moins 85% en masse de paraffines comprenant de 12 à 18 atomes de carbone, de préférence de 14 à 18 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement de 15 à 18 atomes de carbone.

[0033] Selon un mode de réalisation préféré, la ou les coupes d'hydrocarbures paraffiniques

(a) utilisées dans la composition selon l'invention contiennent au moins 60% en masse, de préférence au moins 70% en masse d'iso-paraffines, par rapport à la masse totale de la ou des coupes (a). Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, elles contiennent au moins 80% en masse d'iso-paraffines, par rapport à la masse totale de la ou des coupes (a).

[0034] La ou les coupes d'hydrocarbures paraffiniques (a) présentent une teneur en composés aromatiques de préférence inférieure ou égale à 10000 ppm en masse, plus préférentiellement inférieure ou égale à 1500 ppm en masse, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 1000 ppm en masse.

[0035] Leur teneur en composés naphténiques est de préférence inférieure ou égale à 40000 ppm en masse, plus préférentiellement inférieure ou égale à 30000 ppm en masse.

[0036] Leur teneur en soufre est avantageusement inférieure ou égale à 10 ppm en masse, de préférence inférieure ou égale à 5 ppm en masse. De manière particulièrement préférée, la ou les coupes d'hydrocarbures paraffiniques (a) sont totalement exemptes de soufre.

[0037] La composition selon l'invention comprend de préférence au moins 75% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, d'une ou de plusieurs coupes d'hydrocarbures paraffiniques (a) telles que décrites ci-avant. De préférence, elle contient au moins 85% en masse d'une ou de plusieurs coupes d'hydrocarbures paraffiniques (a), plus préférentiellement au moins 90% en masse et mieux encore au moins 92% en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0038] <u>Les esters méthyliques et éthyliques d'acides gras (b)</u>

La composition selon l'invention comprend un ou plusieurs esters méthyliques d'acides gras et/ou un ou plusieurs esters éthyliques d'acides gras.

[0039] Par acide gras, on désigne un acide carboxylique comprenant une chaine hydrocarbonée saturée ou insaturée ayant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 7 à 24 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 8 à 20 atomes de carbone.

[0040] Lesdits esters (b) sont donc choisis parmi les esters de l'alcool éthylique ou de l'alcool méthylique et d'un ou plusieurs acides gras tels que définis ci-dessus.

[0041] Ces esters sont des produits connus en soi. Ils peuvent être avantageusement obtenus en faisant réagir au moins une huile choisie parmi les huiles végétales, les huiles animales et les huiles usagées avec le méthanol ou l'éthanol, de manière à obtenir les esters correspondants par un procédé chimique appelé transestérification.

[0042] Lorsque l'alcool est le méthanol, on obtient un mélange d'esters méthyliques d'acides gras également dénommé EMAG.

[0043] Lorsque l'alcool est l'éthanol, on obtient un mélange d'esters éthyliques d'acides gras également dénommé EEAG.

[0044] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les esters (b) sont choisis parmi les esters

méthyliques d'acides gras. De préférence, la composition selon l'invention comprend, en tant qu'esters (b), un mélange d'esters méthyliques d'acides gras (EMAG).

[0045] La composition selon l'invention comprend le ou les esters b) en une teneur minimale de 2% en masse, par rapport à la masse totale de la composition. De préférence, elle comprend le ou les esters b) en une teneur allant de 2 à 12% en masse, de préférence de 4 à 10% en masse, et mieux encore de 6 à 8% en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0046] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend le ou les esters b) en une teneur de 7% en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0047] De préférence, la composition selon l'invention comprend un mélange d'esters méthyliques d'acides gras (EMAG) en une teneur minimale de 2% en masse, par rapport à la masse totale de la composition. De préférence, elle comprend un mélange d'esters méthyliques d'acides gras (EMAG) en une teneur allant de 2 à 12% en masse, de préférence de 4 à 10% en masse, et mieux encore de 6 à 8% en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0048] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition selon l'invention comprend un mélange d'esters méthyliques d'acides gras (EMAG) en une teneur de 7% en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0049] Les additifs polysiloxane (c)

La composition de carburant comprend au moins un additif choisi parmi les polysiloxanes et les polysiloxanes oxyalkylénés.

[0050] De préférence, le ou les additifs (c) sont choisis parmi les polydialkylesiloxanes, et plus préférentiellement parmi les polydiméthylsiloxanes également dénommées diméthicones.

[0051] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les additifs (c) sont choisis parmi les polydiméthylsiloxanes cycliques contenant de 4 à 8 atomes de silicium.

[0052] De manière particulièrement préférée, la composition selon l'invention contient du décaméthylcyclopentasiloxane.

[0053] La composition selon l'invention comprend le ou les additifs choisis parmi les polysiloxanes et les polysiloxanes oxyalkylénés (c) tels que décrits ci-avant en une teneur préférentielle allant de 5 à 100 ppm, de préférence de 8 à 50 ppm, et plus préférentiellement de 10 à 20 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0054] La composition selon l'invention comprend avantageusement du décaméthylcyclopentasiloxane à une teneur préférentielle allant de de 5 à 100 ppm, de préférence de 8 à 50 ppm, et plus préférentiellement de 10 à 20 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0055] Les additifs détergents (d)

Selon un mode de réalisation préféré, la composition de carburant comprend en outre un ou plusieurs additifs détergents choisis parmi les sels d'ammonium quaternaire, les amido alkyl bétaïnes et leurs mélanges.

[0056] Dans une première variante, la composition de carburant comprend un ou plusieurs additifs détergents choisis parmi les sels d'ammonium quaternaire, de préférence choisis parmi :

(d1) les polyisobutylène-amines (PIBA) quaternisés ;

(d2) les polyéthers-amines quaternisés et

(d3) les sels d'ammonium quaternaires obtenus par réaction avec un agent de quaternarisation d'un composé azoté comprenant une fonction amine tertiaire, ce composé azoté étant le produit de la réaction d'un agent d'acylation substitué par un groupement hydrocarboné et d'un composé comprenant au moins un groupement amine tertiaire et au moins un groupement choisi parmi les amines primaires, les amines secondaires et les alcools.

[0057] Les sels d'ammonium quaternaires (d3) sont préférés. Ainsi, la composition de carburant comprend de préférence un additif détergent constitué d'un sel d'ammonium quaternaire, obtenu par réaction avec un agent de quaternarisation d'un composé azoté comprenant une fonction amine tertiaire, ce composé azoté étant le produit de la réaction d'un agent d'acylation substitué par un groupement hydrocarboné et d'un composé comprenant au moins un groupement amine tertiaire et au moins un groupement choisi parmi les amines primaires, les amines secondaires et les alcools.

[0058] Ledit composé azoté est le produit de la réaction d'un agent d'acylation substitué par un groupement hydrocarboné et d'un composé comprenant à la fois un atome d'oxygène ou un atome d'azote capable de se condenser avec ledit agent d'acylation et un groupement amine tertiaire.

[0059] L'agent d'acylation est, avantageusement, choisi parmi les acides mono-ou polycarboxyliques et leurs dérivés, notamment leurs dérivés ester, amides ou anhydrides. L'agent d'acylation est préférentiellement choisi parmi les acides succiniques, phtaliques et propioniques et les anhydrides correspondants.

[0060] L'agent d'acylation est substitué par un groupement hydrocarboné. On entend par groupement "hydrocarboné", tout groupement ayant un atome de carbone directement fixé au reste de la molécule (ie à l'agent d'acylation) et ayant principalement un caractère hydrocarboné aliphatique.

[0061] Des groupements hydrocarbonés selon l'invention peuvent également contenir des groupements non hydrocarbonés. Par exemple, ils peuvent contenir jusqu'à un groupement non-hydrocarboné pour dix atomes de carbone à condition que le groupement non-hydrocarboné ne modifie pas de façon significative le caractère principalement hydrocarboné du groupement. On peut citer à titre d'exemple de tels

groupements bien connus de l'homme de l'art, les groupements hydroxyle, les halogènes (en particulier les groupements chloro- et fluoro-), les groupements alcoxy, alkylmercapto, alkyle sulfoxy.

[0062] On préférera néanmoins les substituants hydrocarbonés ne contenant pas de tels groupements non-hydrocarbonés et ayant un caractère purement d'hydrocarbure aliphatique.

[0063] Le substituant hydrocarboné de l'agent d'acylation comprend, de préférence, au moins 8, de préférence, au moins 12 atomes de carbone. Ledit substituant hydrocarboné peut comprendre jusqu'à environ 200 atomes de carbone.

[0064] Le substituant hydrocarboné de l'agent d'acylation a, de préférence, une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 170 à 2800, par exemple entre 250 à 1500, plus préférentiellement entre 500 à 1500 et, encore plus préférentiellement entre de 500 à 1100. Une gamme de valeur de M_n comprise entre 700 et 1300 est particulièrement préférée, par exemple de 700 à 1000.

[0065] A titre d'exemple de groupements hydrocarbonés substituant l'agent d'acylation, on peut citer les groupements n-octyle, n-décyle, n-dodécyle, tétrapropényle, n-octadécyle, oléyle, octadecyle ou triacontyle.

[0066] Le substituant hydrocarboné de l'agent d'acylation peut également être obtenu à partir d'homo- ou d'inter-polymères (par exemple de copolymères, terpolymères) de mono-et di-oléfines ayant de 2 à 10 atomes de carbone, par exemple à partir d'éthylène, de propylène, de 1-butène, d'isobutène, de butadiène, d'isoprène, de 1-hexène ou de 1-octène. De préférence, ces oléfines sont des 1-mono-oléfines.

[0067] Le substituant hydrocarboné de l'agent d'acylation peut également être choisi parmi les dérivés d'analogues halogénés (par exemple chlorés ou bromés) de ces homo-ou inter-polymères.

[0068] Selon une variante, le substituant hydrocarboné de l'agent d'acylation peut être obtenu à partir d'autres sources, par exemple à partir de monomères d'alcènes à haut poids moléculaire (par exemple, 1-tétracontène) et leurs analogues chlorés ou hydrochlorés, de fractions de pétrole aliphatiques, par exemple les cires de paraffine, leurs analogues craqués, chlorés et/ou hydrochlorés, d'huiles blanches, d'alcènes synthétiques, par exemple produits par procédé Ziegler-Natta (par exemple les graisses de polyéthylène) et d'autres sources connues de l'homme de l'art.

[0069] Toute insaturation présente dans le groupement hydrocarboné de l'agent d'acylation peut éventuellement être réduite ou éliminée par hydrogénation selon tout procédé connu.

[0070] Le substituant hydrocarboné de l'agent d'acylation est, de préférence, essentiellement saturé, c'est-à-dire qu'il ne contient pas plus d'une liaison insaturée carbone-carbone pour chaque tranche de dix liaisons simples carbone-carbone présentes.

[0071] Le substituant hydrocarboné de l'agent d'acylation ne contient, avantageusement, pas plus d'une liaison insaturée carbone-carbone non-aromatique tous les 50 liaisons carbone-carbone présentes.

[0072] Selon un mode de réalisation préféré, le substituant hydrocarboné de l'agent d'acylation est un groupement polyisobutène (PIB). On préfère tout particulièrement les polyisobutènes (PIB) dits hautement réactifs. On entend par polyisobutènes (PIB) hautement réactifs des polyisobutènes (PIB) dans lesquels au moins 50% en moles, de préférence au moins 70% en moles ou plus, des doubles liaisons oléfiniques terminales sont du type vinylidène comme décrit dans le document EP0565285. En particulier, les PIB préférés sont ceux ayant plus de 80% en moles et jusqu'à 100% en moles de groupements terminaux vinylidène tel que décrits dans le document EP1344785.

[0073] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, l'agent d'acylation substitué par un groupement hydrocarbyle est un anhydride polyisobuténYl-succinique (PIBSA).

[0074] La préparation d'anhydrides polyisobuténYl-succiniques est connue en soi, et largement décrite dans la littérature. On peut citer à titre d'exemple les procédés comprenant la réaction entre des polyisobutènes (PIB) et de l'anhydride maléique décrits dans les documents US3361673 et US3018250 ou le procédé comprenant la réaction d'un polyisobutène (PIB) halogéné, en particulier chloré, avec de l'anhydride maléique (US3172892).

[0075] Selon une variante, l'anhydride polyisobuténYl-succinique peut être préparé en mélangeant une polyoléfine avec de l'anhydride maléique puis en passant du chlore à travers le mélange (GB949981).

[0076] D'autres groupements hydrocarbonés comprenant une oléfine interne, par exemple tels que ceux décrits dans la demande WO2007/015080, peuvent également être utilisés comme substituant de l'agent d'acylation. On entend par oléfine interne, toute oléfine contenant principalement une double liaison non-alpha, qui est une oléfine bêta ou de position supérieure.

[0077] De préférence, ces matériaux sont essentiellement des bêta-oléfines ou des oléfines de position supérieure, par exemple contenant moins de 10% massique d'alpha-oléfine, de manière avantageuse moins de 5% massique ou moins de 2% massique.

[0078] Les oléfines internes peuvent être préparées par isomérisation d'alpha-oléfines selon tout procédé connu.

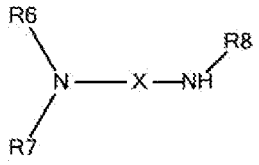
[0079] Le composé comprenant à la fois un atome d'oxygène ou un atome d'azote capable de se condenser avec l'agent d'acylation et un groupement amine tertiaire peut, par exemple, être choisi parmi le groupe consistant en : la N,N- diméthylaminopropylamine, la N,N-diéthylaminopropylamine, la N, N- diméthylamino- éthylamine. Ledit composé peut en outre être choisi parmi les composés hétérocycliques substitués par des alkylamines tels que la 1-(3-aminopropyl)-imidazole et

4-(3-aminopropyl)morpholine, 1-(2-aminoéthyl)pipéridine, la 3,3- diamino-N-methyldipropylamine, et le 3'3-bisamino(N,N-diméthylpropylamine).

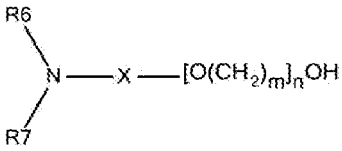
[0080] Le composé comprenant à la fois un atome d'oxygène ou un atome d'azote capable de se condenser avec l'agent d'acylation et un groupement amine tertiaire peut également être choisi parmi les alcanolamines, y compris, mais sans s'y limiter, la triéthanolamine, la triméthanolamine, le N,N-diméthylaminopropanol, le N,N-diméthylaminoéthanol, N,N-diéthylaminopropanol, le N,N-diéthylaminoéthanol, N,N-diethylaminobutanol, la N,N,N-tris(hydroxyéthyl)amine, la N,N,N-tris(hydroxyméthyl)amine, la N,N,N tris(aminoéthyl)amine, la N,N-dibutylaminopropylamine et le N,N,N'-triméthyl-N'-hydroxyéthyl-bisaminoéthyléther, la N,N-bis(3-diméthylamino-propyl)-N-isopropanolamine, la N-(3-diméthylamino-propyl)-N,N-diisopropanolamine, la N'-(3-(Diméthylamino)propyl)-N,N-diméthyl-1,3- propanediamine; le 2-(2-diméthylaminoéthoxy)éthanol et la N,N,N'-triméthylaminoéthyléthanolamine.

[0081] Selon un mode de réalisation préféré, ledit composé comprenant au moins un groupement amine tertiaire et au moins un groupement choisi parmi les amines primaires, les amines secondaires et les alcools est choisi parmi les amines de formule (I) ou (II) suivantes :

(I)



(II)



[0082] dans lesquelles :

R6 et R7 sont identiques ou différents et représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone;

X est un groupement alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone ;

m est un nombre entier compris entre 1 et 5 ;

n est un nombre entier compris entre 0 et 20 ; et

R8 est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle de C1 à C22.

[0083] Lorsque le composé azoté comprend une amine de formule (I), R8 est avantageusement un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C1 à C16, de préférence un groupement alkyle en C1 à C10, encore plus préférentiellement un groupement alkyle en C1 à C6. R8 peut, par exemple, être choisi parmi le groupe consistant en

l'hydrogène, méthyle, éthyle, propyle, butyle and leurs isomères. De manière préférée R8 est un atome d'hydrogène.

[0084] Lorsque le composé azoté comprend une amine de formule (II), m est de préférence égal à 2 ou 3, plus préférentiellement égal à 2 ; n est de préférence un entier compris entre 0 à 15, plus préférentiellement entre 0 à 10, encore plus préférentiellement entre 0 à 5. Avantageusement, n vaut 0.

[0085] Selon un mode de réalisation préférentiel, ledit composé azoté est le produit de la réaction de l'agent d'acylation substitué par un groupement hydrocarboné et d'une diamine de formule (I).

[0086] Dans ce mode de réalisation :

- R6 et R7 peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alkyle en C1 à C16, de préférence un groupement alkyle en C1 à C10 ;

R6 et R7 peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un groupement méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle ou leurs isomères. Avantageusement, R6 et R7 représentent indépendamment l'un de l'autre, un groupement en C1 à C4, de préférence un groupement méthyle ;

- X représente un groupement alkylène ayant 1 à 16 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, plus préférentiellement de 1 à 8 atomes de carbone, par exemple de 2 à 6 atomes de carbone ou de 2 à 5 atomes de carbone. X représente de manière particulièrement préférée un groupement éthylène, propylène ou butylène, en particulier un groupe propylène.

[0087] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le composé azoté est le produit de réaction d'un dérivé d'acide succinique substitué par un groupement hydrocarboné, de préférence un anhydride polyisobutényl-succinique, et d'un alcool ou d'une amine comportant également un groupe amine tertiaire, notamment un composé de formule (I) ou (II) telle que décrite ci-avant et plus préférentiellement un composé de formule (I).

[0088] Selon une première variante, le dérivé d'acide succinique substitué par un groupement hydrocarboné réagit avec l'amine comprenant également un groupement amine tertiaire sous certaines conditions pour former un succinimide (forme fermée). La réaction du dérivé d'acide succinique et de l'amine peut également aboutir sous certaines conditions à un succinamide c'est-à-dire, un composé comprenant un groupe amide et un groupe acide carboxylique (forme ouverte).

[0089] Selon une seconde variante, un alcool comprenant également un groupement amine tertiaire réagit avec le dérivé de l'acide succinique pour former un ester comprenant également un groupement carboxyle -CO_2H libre (forme ouverte). Ainsi, dans certains modes de réalisation le composé azoté peut être le produit de réaction d'un dérivé d'acide succinique et d'une amine ou un alcool qui est un ester ou un amide et qui

comprend en outre également un groupement carboxyle -CO_2H n'ayant pas réagi (forme ouverte).

[0090] Le sel d'ammonium quaternaire formant le deuxième additif selon la présente invention est directement obtenu par réaction entre le composé azoté décrit ci-dessus comprenant une fonction amine tertiaire et un agent de quaternarisation.

[0091] Selon un mode de réalisation particulier, l'agent de quaternarisation est choisi parmi le groupe constituant en les dialkyle sulfates, les esters d'acide carboxylique; les halogénures d'alkyle, les halogénures de benzyle, les carbonates hydrocarbonés, et les époxydes hydrocarbonés éventuellement en mélange avec un acide, seuls ou en mélange.

[0092] Pour les applications de carburant, il est souvent souhaitable de réduire la teneur en halogène, soufre et les composés contenant du phosphore.

[0093] Ainsi, si un agent de quaternarisation contenant un tel élément est utilisé, il peut être avantageux d'effectuer une réaction ultérieure pour échanger le contre-ion. Par exemple, un sel d'ammonium quaternaire formé par réaction avec un halogénure d'alkyle peut ensuite être mis en réaction avec de l'hydroxyde de sodium et le sel d'halogénure de sodium éliminé par filtration.

[0094] L'agent de quaternarisation peut comprendre des halogénures tels que les chlorure, iodure ou bromure; des hydroxydes; des sulfonates; des bisulfites; des alkylsulfates tels que le sulfate de diméthyle; des sulfones; des phosphates; des alkylphosphates en C1-C12, des dialkylphosphates en C1-C12; des borates; des alkylborates en C1-C12; des nitrites; des nitrates; des carbonates; des bicarbonates; des alcanoates; les O,O-dialkyldithiophosphates en C1-C12, seuls ou en mélange.

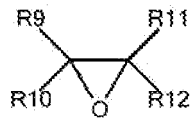
[0095] Selon un mode de réalisation particulier, l'agent de quaternarisation peut être choisi parmi les dérivés de dialkylsulfates tels que le sulfate de diméthyle, de N-oxydes, de sulfones tels que le propane- et butane- sulfone, d'halogénures d'alkyle, d'acyle ou d'aralkyle tels que le chlorure de méthyle et éthyle, le bromure, iodure ou chlorure de benzyle, et les carbonates hydrocarbonés (ou alkylcarbonates).

[0096] Si l'halogénure d'acyle est le chlorure de benzyle, le noyau aromatique est éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou alcényle.

[0097] Les groupements hydrocarbonés (alkyles) des carbonates hydrocarbonés peuvent contenir de 1 à 50, de 1 à 20, de 1 à 10 ou 1 à 5 atomes de carbone par groupement. Selon un mode de réalisation, les carbonates hydrocarbonés contiennent deux groupements hydrocarbonés qui peuvent être identiques ou différents. A titre d'exemple de carbonates hydrocarbonés, on peut citer le carbonate de diméthyle ou de diéthyle.

[0098] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent de quaternarisation est choisi parmi les

époxydes hydrocarbonés représentés par la formule (III) suivante:



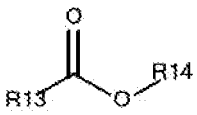
(III)

dans laquelle R9, R10, R11 et R12 peuvent être identiques ou différentes et représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné en C_1 à C_{50}. A titre d'exemple non limitatif, on peut citer l'oxyde de styrène, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, l'oxyde de stilbène et les époxydes en en C_1 à C_{50}. L'oxyde de styrène et l'oxyde de propylène sont particulièrement préférés.

[0099] De tels époxydes hydrocarbonés peuvent être utilisés comme agent de quaternarisation en combinaison avec un acide, par exemple avec l'acide acétique. Les époxydes hydrocarbonés peuvent également être utilisés seuls comme agent de quaternarisation, notamment sans acide supplémentaire. Sans être lié par cette hypothèse, il semblerait que la présence de la fonction acide carboxylique dans la molécule favorise la formation du sel d'ammonium quaternaire. Dans un tel mode de réalisation n'utilisant pas acide supplémentaire, un solvant protique est utilisé pour la préparation du sel d'ammonium quaternaire. A titre d'exemple, les solvants protiques comme l'eau, les alcools (y compris les alcools polyhydriques) peuvent être utilisés seul ou en mélange. Les solvants protiques préférés ont une constante diélectrique supérieure à 9.

[0100] Des sels d'ammonium quaternaire correspondants préparés à partir d'amides ou esters et des dérivés d'acide succinique sont décrits dans WO2010/132259.

[0101] Selon un autre mode de réalisation, l'agent de quaternarisation est choisi parmi les composés de formule (IV):



(IV)

dans laquelle R13 est un groupement alkyle, alcényle, aryle et aralkyle éventuellement substitué, et R14 est un groupement alkyle, aryle ou alkylaryle en C_1 à C_{22}.

[0102] Le composé de formule (IV) est un ester d'acide carboxylique apte à réagir avec une amine tertiaire pour former un sel d'ammonium quaternaire. Des composés de formule (IV) sont choisis, par exemple parmi les esters d'acides carboxyliques ayant un pKa de 3,5 ou moins. Le composé de formule (IV) est, de préférence, choisi parmi les esters d'acide carboxylique aromatique substitué, d'acide alpha-hydroxycarboxylique et d'acide polycarboxylique.

[0103] Selon un mode de réalisation, l'ester est un ester d'acide carboxylique aromatique substitué de formule (IV) dans laquelle R13 est un groupement aryle substitué. De

préférence, R13 est un groupement aryle substitué ayant 6 à 10 atomes de carbone, de préférence un groupement phényle ou naphtyle, plus préférentiellement un groupement phényle. R13 est avantageusement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les radicaux carboalcoxy, nitro, cyano, hydroxy, SR_{15} et $NR_{15}R_{16}$. Chacun des groupements R_{15} et R_{16}peut être un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, alcényle, aryle ou carboalcoxy éventuellement substitué. Chacun des groupements R_{15} et R_{16}représente, avantageusement, l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C1 à C22 éventuellement substitué, de préférence l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C1 à C16, plus préférentiellement l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C1 à C10, encore plus préférentiellement l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C1 à C4. R_{15} est de préférence un atome d'hydrogène et R_{16} un atome d'hydrogène ou un groupement en C1 à C4. Avantageusement, R_{15} et R_{16}sont tous les deux un atome d'hydrogène.

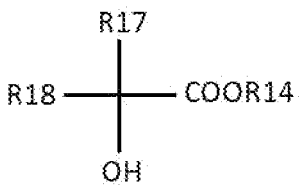
[0104] Selon un mode de réalisation, R13 est un groupe aryle substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi les radicaux hydroxyle, carboalcoxy, nitro, cyano et NH_2. R13 peut être un groupement aryle polysubstitué, par exemple trihydroxyphényle. Avantageusement, R13 est un groupement aryle monosubstitué, de préférence, substitué en ortho. R13 est, par exemple, substitué par un groupement choisi parmi les radicaux OH, NH_2, NO_2 ou COOMe, de préférence OH ou NH_2. R13 est, de préférence, un groupement hydroxy-aryle, en particulier le 2-hydroxyphényle.

[0105] Selon un mode de réalisation particulier, R14 est un groupement alkyle ou alkylaryle. R14 peut être un groupement alkyle en C1 à C16, de préférence en C1 à C10, avantageusement en C1 à C8. R14peut être un groupement alkylaryle en C1 à C16, de préférence en C1 à $_{C10,}$ avantageusement en C1 à C8. R14 peut par exemple être choisi parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, benzyle ou leurs isomères. De préférence, R14 est un groupement benzyle ou méthyle, plus préférentiellement méthyle.

[0106] Un composé particulièrement préféré est le salicylate de méthyle.

[0107] Selon un mode de réalisation particulier, le composé de formule (IV) est un ester d'un acide alpha-hydroxycarboxylique répondant à la formule (V) suivante :

(V)



dans laquelle R17 et R18 sont identiques ou différents et sont indépendamment choisis parmi le groupe consistant en l'atome d'hydrogène, les groupements alkyle, alcényle, aryle ou aralkyle. De tels composés sont par exemple décrits dans le

document EP 1254889.

[0108] Des exemples de composés de formule (IV) dans laquelle R13COO est le résidu d'un acide alpha-hydroxycarboxylique comprennent les méthyl-, éthyl-, propyl-, butyl-,pentyl-, hexyl-, phényl-, benzyl- ou allyl-esters d'acide 2-hydroxy-isobutyrique; les méthyl-, éthyl-, propyl-, butyl-, pentyl-, hexyl-, benzyl-, phényl- ou allyl-esters d'acide 2-hydroxy-2-méthylbutyrique; les méthyl-, éthyl-, propyl-, butyl-, pentyl-, hexyl-, benzyl-, phényl- ou allyl-esters d'acide 2-hydroxy-2-éthylbutyrique; les méthyl-, éthyl-, propyl-, butyl-, pentyl-, hexyl-, benzyl-, phényl- ou allyl-esters d'acide lactique et les méthyl-, éthyl-, propyl-, butyl-, pentyl-, hexyl-, allyl-, benzyl-ou phényl-esters d'acide glycolique. De ce qui précède, le composé préféré est le méthyl-2-hydroxyisobutyrate.

[0109] Selon un mode de réalisation particulier, le composé de formule (IV) est un ester d'un acide polycarboxylique choisi parmi les acides dicarboxyliques et les acides carboxyliques ayant plus de deux fonctions acides. Les fonctions carboxyliques sont de préférence toutes sous forme estérifiée. Les esters préférés sont les esters d'alkyle en C1 à C4.

[0110] Le composé de formule (IV) peut être choisi parmi les diesters d'acide oxalique, les diesters d'acide phtalique, les diesters d'acide maléique, les diesters d'acide malonique ou les diesters d'acide citrique. De préférence, le composé de formule (IV) est l'oxalate de diméthyle.

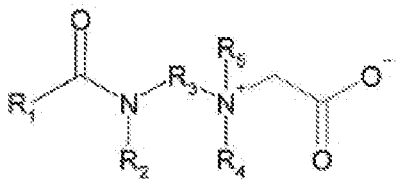
[0111] Selon une variante préférée, le composé de formule (IV) est un ester d'acide carboxylique ayant un pKa inférieur à 3,5. Pour les cas où le composé comprend plus d'un groupe acide, on se référera à la première constante de dissociation.

[0112] Le composé de formule (IV) peut être choisi parmi un ou plusieurs esters d'acide carboxylique choisi parmi l'acide oxalique, l'acide phtalique, l'acide salicylique, l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide citrique, l'acide nitrobenzoïque, l'acide aminobenzoïque et le 2,4,6-acide trihydroxybenzoïque. Les composés préférés de formule (IV) sont l'oxalate de diméthyle, le 2-nitrobenzoate de méthyle et le salicylate de méthyle.

[0113] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le sel d'ammonium quaternaire employé dans l'invention est formé par réaction d'un époxyde hydrocarboné, de préférence choisi parmi ceux de formule (III) ci-avant et plus préférentiellement l'oxyde de propylène, avec le produit de la réaction d'un anhydride polyisobutényl-succinique dont le groupement polyisobutylène (PIB) a une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 700 et 1000 et de la diméthyl-aminopropylamine.

[0114] Dans une seconde variante, la composition de carburant comprend un ou plusieurs additifs détergents choisis parmi les amido alkyl bétaïnes. Celles-ci sont de préférence choisies parmi celles de formule (VI) suivante :

(VI)



dans laquelle

R_1 est une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{34}, linéaire ou ramifiée,

R_2 est un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{15},

R_3 est une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{15},et

R_4 et R_5 sont identiques ou différents et choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène et une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{10},de préférence en C_1 à C_6,étant entendu que les groupements R_4et R_5 peuvent contenir un ou plusieurs groupements azotés et/ou peuvent être reliés ensemble pour former un ou plusieurs cycles.

[0115] De préférence, dans la formule (VI), R_1 est une chaîne hydrocarbonée en C_8 à C_{30}, linéaire ou ramifiée, de préférence en C_{12} à C_{24}, plus préférentiellement en C_{16} à C_{20}.

[0116] De préférence, dans la formule (VI), R_2 est un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_8,de préférence un atome d'hydrogène. De préférence, dans la formule (I), R_3 est une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_8, de préférence en C_2 à C_4.

[0117] De préférence, dans la formule (VI), R_4 et R_5 sont identiques ou différents et choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène et une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_6,étant entendu que les groupements R_4et R_5 peuvent contenir un ou plusieurs groupements azotés et/ou peuvent être reliés ensemble pour former un cycle ; plus préférentiellement R_4 et R_5 sont identiques et représentent un groupe méthyle ou un groupe éthyle et plus préférentiellement encore un groupe méthyle.

[0118] Dans un mode de réalisation préféré, l'amido alkyl bétaïne est obtenue en faisant réagir :

(i) une amine tertiaire de formule $R_4R_5R'_3N$:

- où R_4, R_5 sont tels que définis ci-avant pour la formule (VI), les significations préférées de ces groupements pour la formule (VI) étant également préférés pour ladite amine tertiaire;

- où R'_3 désigne un groupement de formule $-R_3-N(R_2)-CO-R_1$, où R_1, R_2 et R_3 sont tels que définis ci-avant pour la formule (VI), les significations préférées de ces groupements pour la formule (VI) étant également préférés pour ladite amine tertiaire ; avec

(ii) l'acide acétique substitué par au moins un halogène, ou un de ses sels, ou un de ses dérivés ester ou amide.

[0119] De préférence, le composé (ii) est l'acide acétique substitué par un halogène, ou un

sel d'un tel acide.

[0120] Les sels peuvent inclure des métaux alcalins ou alcalino-terreux, ou des ammoniums, incluant mais sans être limités par les sels de sodium, lithium, calcium, potassium, magnésium, triéthyl ammonium ou triéthanol ammonium.

[0121] Dans un mode de réalisation préféré, on utilise l'acide chloroacétique ou les sels de chloroacétate de sodium ou de potassium.

[0122] Le ratio molaire de la quantité d'acide carboxylique/ester/amide ou un de leurs sels (ii) sur la quantité de l'amine tertiaire (i) est avantageusement compris dans la gamme allant de 1:0.1 à 0.1:1.0.

[0123] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, l'amido alkyl bétaïne est le produit de réaction:

(i) d'une amine tertiaire substituée par un groupe hydrocarboné choisie parmi les (alkyle en C_8-C_{30}) amidopropyldi(alkyle en C_1-C_4)amines et les (alcényle en C_8-C_{30}) amidopropyldi(alkyle en C_1-C_4)amines; de préférence parmi les (alkyle en C_8-C_{30}) amidopropyldiméthylamines et les (alcényle en C_8-C_{30}) amidopropyldiméthylamines; avec

(ii) l'acide acétique substitué par un halogène, ou un de ses sels, ou un de ses dérivés ester ou amide;

ledit produit de réaction étant de préférence dépourvu d'espèces anioniques non covalentes.

[0124] De préférence, le composé (i) est l'oléylamido propyl diméthylamine et le composé (ii) est le chloroacétate de sodium.

[0125] La composition selon l'invention peut comprendre le ou les additifs détergents tels que décrits ci-avant en une teneur préférentielle allant de 5 à 1000 ppm, de préférence de 10 à 500 ppm, et plus préférentiellement de 50 à 200 ppm en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0126] <u>Les additifs désémulsifiants (e)</u>

Selon un mode de réalisation préféré, la composition de carburant comprend en outre au moins un additif désémulsifiant choisi parmi les résines de condensation d'au moins un alkyle-phénol avec au moins un aldéhyde, polyoxyalkylénées.

[0127] Le ou les additifs désémulsifiants sont de préférence choisis parmi les copolymères polyoxyalkylénés de :

- au moins un alkyle-phénol constitué d'un noyau phénol substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence un monoalkyle-phénol dont le groupe alkyle comprend de 6 à 14 atomes de carbone, et
- au moins un aldéhyde ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0128] Le ou les alkyle-phénols sont de préférence choisis parmi les para- alkyle-phénols. On utilise de préférence le nonylphénol.

[0129] Le ou les aldéhydes sont de préférence choisis parmi le formaldéhyde,

l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le 2-éthylehexanal, le benzaldéhyde et leurs mélanges. On utilise de préférence le formaldéhyde.

[0130] Le ou les additifs désémulsifiants sont plus préférentiellement choisis parmi les copolymères polyoxyalkylénés du para-nonylphénol avec le formaldéhyde, et plus préférentiellement parmi les copolymères polyoxyéthylénés et polyoxypropylénés du para-nonylphénol avec le formaldéhyde (notamment le composé ayant pour numéro CAS 63428-92-2.

[0131] La composition selon l'invention peut comprendre le ou les additifs désémulsifiants (e) tels que décrits ci-avant en une teneur préférentielle allant de 5 à 100 ppm, de préférence de 8 à 50 ppm, et plus préférentiellement de 10 à 20 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0132] La composition selon l'invention comprend avantageusement un ou plusieurs copolymères polyoxyalkylénés du para-nonylphénol avec le formaldéhyde à une teneur préférentielle allant de de 5 à 100 ppm, de préférence de 8 à 50 ppm, et plus préférentiellement de 10 à 20 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0133] <u>Les autres additifs :</u>

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs additifs additionnels, différents des esters méthyliques et éthyliques d'acides gras (b) et des additifs polysiloxane (c) tels que décrits ci-avant.

[0134] La composition peut comprendre en outre un ou plusieurs agents anti-oxydants qui peuvent être notamment choisis parmi les anti-oxydants phénoliques et les anti-oxydants aminés.

[0135] Les anti-oxydants phénoliques peuvent être notamment choisis parmi les alkyle-phénols.

[0136] De préférence, le ou les additifs alkyle-phénols sont choisis parmi les composés comprenant un ou deux noyau(x) phénolique(s) substitué(s) par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 à C_4, et plus préférentiellement parmi les composés comprenant un noyau phénolique substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 à C_4. Le ou les groupes alkyle en C_1 à C_4 sont plus préférentiellement choisis parmi les groupes méthyle, éthyle et t-butyle (ou tert-butyle).

[0137] Le ou les additifs alkyle-phénols sont plus préférentiellement choisis parmi les méthyl-t-butyl phénols, les diméthyl-t-butyl phénols, les éthyl-t-butyl phénols, les t-butyl phénols, les di-t-butyl phénols, les tri-t-butyl phénols, les di-t-butyl-méthyl phénols, les di-t-butyl-di-méthyl phénols, les triméthyl phénols et leurs mélanges.

[0138] Des composés préférés sont choisis parmi le 2,6-di-t-butyl-4- méthyl phénol (BHT), 4,6- di-tert-butyl-2-methylphénol, 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 2,5-diméthyl-4-t-butyl phénol, le 2,4,6-tri-t-butyl phénol, le 2,3,6-triméthyl phénol, le 2,4,6- triméthyl phénol, le 4,4'-

méthylène bis (2,6-di-t-butyl phénol) (N° CAS 1 18-82-1), et leurs mélanges.

[0139] De manière particulièrement préférée, la composition selon l'invention contient du 2,6-di-t-butyl-4-méthyl phénol (BHT).

[0140] Les anti-oxydants aminés peuvent être notamment choisis parmi les amines aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques. La dicyclohexylamine est particulièrement préférée.

[0141] Le ou les agents anti-oxydants peuvent être présents en une teneur allant de 1 à 500 ppm, de préférence de 5 à 200 ppm, et plus préférentiellement de 10 à 100 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0142] La composition peut comprendre en outre un ou plusieurs agents passivateurs de métaux, choisis parmi les dérivés du triazole, seuls ou en mélange.

[0143] 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 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.

[0144] Le ou les agents passivateurs de métaux sont de préférence choisis 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.

[0145] Le ou les agents passivateurs de métaux sont plus préférentiellement choisis parmi la N,N-bis(2-éthylhexyl)-[(1,2,4-triazol-1-yl)méthyl]amine (CAS 91273-04-0) et la N,N'-bis- (2 éthylhexyl)-4-méthyl-1H-benzotriazole amine (CAS 80584-90-3), seules ou en mélange.

[0146] On peut également citer et les agents passivateurs décrits en page 5 de la demande US2006/0272597.

[0147] Le ou les agents passivateurs de métaux peuvent être présents en une teneur allant de 0,2 à 50 ppm, de préférence de 0,5 à 25 ppm, et plus préférentiellement de 1 à 15 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0148] La composition peut comprendre en outre un ou plusieurs agents chélatants (ou agents séquestrants de métaux), qui peuvent être notamment choisis parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que le N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD).

[0149] Le ou les agents chélatants peuvent être présents en une teneur allant de 0,1 à 100 ppm, de préférence de 0,2 à 50 ppm, et plus préférentiellement de 0,5 à 20 ppm en masse, encore plus préférentiellement de 0,5 à 10 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[0150] La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs autres additifs couramment utilisés dans les carburants, différents des additifs décrits précédemment.

[0151] La composition peut, typiquement, comprendre un ou plusieurs autres additifs choisis parmi les agents anti-corrosion, les dispersants, les traceurs, les biocides, les ré-odorants, les modificateurs de friction, les additifs de lubrifiance ou additifs d'onctuosité, les agents anti-usure et/ou les agents modifiant la conductivité.

[0152] Les utilisations :

La présente invention a également pour objet l'utilisation d'une composition de carburant telle que décrite ci-avant pour alimenter un moteur d'un véhicule ou d'un engin stationnaire.

[0153] De préférence, la composition selon l'invention est utilisée pour alimenter un moteur à allumage par compression ou moteur Diesel, et plus préférentiellement un moteur Diesel d'un véhicule. La composition selon l'invention peut être en particulier utilisée dans les différents véhicules suivants : les véhicules légers, les poids lourds (camions de différentes charges dits « medium duty » et « heavy duty », bennes à ordures ménagères, bus, cars…) et les véhicules non routiers (véhicules de chantier et/ou de travaux, véhicules agricoles tels que par exemple tracteurs, véhicules ferroviaires tels que les trains, bateaux tels que navires, péniches,..).

[0154] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention est utilisée pour alimenter un moteur à allumage par compression (ou moteur Diesel) d'un véhicule choisi parmi les véhicules automobiles et les véhicules non automobiles, de préférence un moteur Diesel hybride ou un moteur Diesel à injection directe, plus préférentiellement un moteur Diesel à injection directe et en particulier un moteur Diesel à système d'injection Common-Rail (CRDI en anglais « Common Rail Direct Injection »).

[0155] Dans ce mode de réalisation, le moteur est de préférence présent dans un véhicule non automobile, incluant les véhicules routiers tels que par exemple les camions, les bennes à ordures, les bus, et les véhicules non routiers tels que par exemple les véhicules de chantier et/ou de travaux, les véhicules agricoles, les bateaux.

[0156] Les exemples ci-après sont donnés à titre d'illustration de l'invention, et ne sauraient être interprétés de manière à en limiter la portée.

[0157] **EXEMPLES**

Les exemples ci-après ont été réalisés à partir d'une coupe d'hydrocarbures paraffiniques (ci-après coupe A) constituée d'une huile végétale hydrotraitée (HVO) dont les caractéristiques sont détaillées dans le tableau I ci-dessous :

[0158]

Caractéristique	Méthode	Valeur

Masse volumique à 15°C	ISO 12185	779,9 kg/m^3
Viscosité à 40°C	ISO 3104	2,9 mm^2/s
Point de trouble (PTR)°	ASTM D7346	-36°C
Température limite de filtrabilité (TLF)	EN 116	-39°C
Profil de distillation	ISO 3405	
	Point initial	216,0°C
	Point 5% vol.	252,4°C
	Point 10% vol.	262,1°C
	Point 20% vol.	269,8°C
	Point 30% vol.	273,4°C
	Point 40% vol.	275,7°C
	Point 50% vol.	277,8°C
	Point 60% vol.	279,7°C
	Point 70% vol.	282,1°C
	Point 80% vol.	285,0°C
	Point 90% vol.	289,2°C
	Point 95% vol.	293,0°C
	Point final	304,3°C
	Volume distillé	98,6 ml
	Résidu	1,3 ml
	Pertes	0,1 ml
Teneur en composés aromatiques	EN12916	0% en masse

[0159] Cette coupe d'hydrocarbures est constituée à 99,9% en masse de paraffines, dont 92,6% d'iso-paraffines (ci-après i-paraffines) et 7,3% en masse de n-paraffines.

[0160] Sa composition exacte est détaillée dans le tableau II ci-dessous :

[0161]

Nombre d'atomes de C	n-paraffines	i-paraffines	naphtènes	i-naphtènes
7	2,35	0,39		
8	0,09	0,20	0,01	
9	0,16	0,43		0,01

10	0,17	0,80		0,01
11	0,14	0,84		
12	0,13	0,99		
13	0,15	1,02		
14	0,86	1,54	0,01	0,01
15		9,55	0,01	0,05
16	2,43	31,15		0,01
17		14,22		
18	0,80	30,71		0,02
19		0,23		0,01
20	0,01	0,31		
21		0,03		
22		0,06		
23		0,02		
24		0,01		
27		0,08		
Total	7,29	92,56	0,03	0,12

[0162] Des compositions de carburant C0, C1 et C2 ont été préparées, en ajoutant à la coupe A les ingrédients suivants :

- Cyclométhicone = décaméthylcyclopentasiloxane ; et
- EMAG : mélange d'esters méthyliques d'acides gras d'huile de colza, dont les caractéristiques figurent dans le tableau III ci-dessous (les teneurs en acides gras étant exprimées en pourcentage en masse par rapport à la masse totale des acides gras) :

[0163] [Tableau III

	C16 :0	C18 :0	C18 :1	C18 : 2	C18 :3	Indice d'iode
Ester méthylique de colza	5	2,5	59	21	9	111

[0164] Les teneurs des ingrédients de chaque composition sont détaillées dans le tableau IV ci-dessous :

[0165]

Compositions	C0	C1	C2

Teneur en HVO (Coupe A) (% en masse)	100	93	93
Teneur en EMAG (% en masse)	-	7	7
Teneur en cyclométhicone (ppm en masse)	-	-	15

[0166] Les compositions C0 et C1 sont comparatives et la composition C2 est conforme à l'invention.

[0167] Tests de moussage :

Le niveau de moussage de chacune des compositions a été déterminée en utilisant la méthode décrite dans la norme NF M 07-075.

[0168] Le test consiste à injecter une quantité définie (100 mL) de composition à une pression constante de 400 millibars dans une éprouvette graduée en verre de 250 mL.

[0169] On détermine ainsi le moussage de chaque composition, en termes de volume de mousse formée et de temps de disparition de la mousse.

[0170] Les résultats obtenus sont détaillés dans le tableau V ci-dessous :

[0171]

Composition	C0	C1	C2
Volume de mousse (mL)	50	80	40
Temps de disparition de la mousse (s)	2	18	1,8

[0172] Ces résultats montrent que l'ajout des esters méthyliques d'acides gras à la coupe A constituée d'HVO engendre une augmentation importante du moussage, en termes de volume de mousse et surtout de stabilité de la mousse formée (le temps de disparition de la mousse est multiplié par 9).

[0173] L'ajout de l'additif de type polysiloxane en une très faible teneur (15 ppm en masse) permet de réduire de manière très efficace le moussage du mélange, à un niveau qui de manière surprenante est inférieur à celui de la coupe A.

Revendications

[Revendication 1] Composition de carburant comprenant :
a) au moins 50% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, d'une ou de plusieurs coupes d'hydrocarbures paraffiniques constituée(s) d'acides gras et/ou d'esters d'acides gras hydrogénés (HEFA);
b) au moins 2% en masse, par rapport à la masse totale de la composition, d'un ou plusieurs esters choisis parmi les esters méthyliques et les esters éthyliques d'acides gras ; et
c) un ou plusieurs additifs choisis parmi les polysiloxanes et les polysiloxanes oxyalkylénés.

[Revendication 2] Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la ou les coupes d'hydrocarbures paraffiniques (a) sont constituées d'huiles végétales hydrotraitées (HVO).

[Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les coupes d'hydrocarbures paraffiniques (a) ont une teneur en paraffines supérieure ou égale à 90% en masse, de préférence supérieure ou égale à 95% en masse, et mieux encore supérieure ou égale à 96% en masse, par rapport à la masse totale de la ou des coupes (a).

[Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les coupes d'hydrocarbures paraffiniques (a) sont constituées à au moins 60% en masse, de préférence à au moins 80% en masse, plus préférentiellement à au moins 85% en masse de paraffines comprenant de 12 à 18 atomes de carbone, de préférence de 14 à 18 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement de 15 à 18 atomes de carbone.

[Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les esters (b) sont choisis parmi les esters méthyliques d'acides gras.

[Revendication 6] Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend, en tant qu'esters (b), un mélange d'esters méthyliques d'acides gras (EMAG).

[Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend le ou les esters (b) en une teneur allant de 2 à 12% en masse, de préférence de 4 à 10% en masse, plus préférentiellement de 6 à 8% en masse, et mieux encore de 7% en masse, par

rapport à la masse totale de la composition.

[Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les additifs (c) sont choisis parmi les polydialkylesiloxanes, de préférence parmi les polydiméthylsiloxanes, plus préférentiellement parmi les polydiméthylsiloxanes cycliques contenant de 4 à 8 atomes de silicium, et mieux encore la composition contient du décaméthylcyclopentasiloxane.

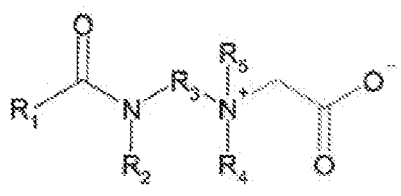
[Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend le ou les additifs choisis parmi les polysiloxanes et les polysiloxanes oxyalkylénés (c) en une teneur allant de 5 à 100 ppm, de préférence de 8 à 50 ppm, et plus préférentiellement de 10 à 20 ppm en masse, par rapport à la masse totale de la composition.

[Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs additifs détergents choisis parmi les sels d'ammonium quaternaire, les amido alkyl bétaïnes et leurs mélanges.

[Revendication 11] Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs additifs détergents choisis parmi les sels d'ammonium quaternaire, de préférence choisis parmi :
(d1) les polyisobutylène-amines (PIBA) quaternisés ;
(d2) les polyéthers-amines quaternisés ; et
(d3) les sels d'ammonium quaternaires obtenus par réaction avec un agent de quaternarisation d'un composé azoté comprenant une fonction amine tertiaire, ce composé azoté étant le produit de la réaction d'un agent d'acylation substitué par un groupement hydrocarboné et d'un composé comprenant au moins un groupement amine tertiaire et au moins un groupement choisi parmi les amines primaires, les amines secondaires et les alcools ;
et de préférence parmi les sels d'ammonium quaternaires (d3).

[Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs additifs détergents choisis parmi les amido alkyl bétaïnes, de préférence choisies parmi celles de formule (VI) suivante :

(VI)



dans laquelle
R_1 est une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{34}, linéaire ou ramifiée,
R_2 est un atome d'hydrogène ou une chaîne hydrocarbonée en C_1 à C_{15},
R_3 est une chaîne hydrocarbonée en C_1 à $C_{15,}$et
R_4 et R_5 sont identiques ou différents et choisis indépendamment l'un de l'autre parmi un atome d'hydrogène et une chaîne hydrocarbonée en C_1 à $C_{10,}$de préférence en C_1 à $C_{6,}$étant entendu que les groupements R_4et R_5 peuvent contenir un ou plusieurs groupements azotés et/ou peuvent être reliés ensemble pour former un ou plusieurs cycles

[Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif désémulsifiant choisi parmi les résines de condensation d'au moins un alkyle-phénol avec au moins un aldéhyde, polyoxyalkylénées, et de préférence parmi les copolymères polyoxyalkylénés de :
- au moins un alkyle-phénol constitué d'un noyau phénol substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence un monoalkyle-phénol dont le groupe alkyle comprend de 6 à 14 atomes de carbone, et
- au moins un aldéhyde ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

[Revendication 14] Utilisation de la composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes pour alimenter un moteur d'un véhicule ou d'un engin stationnaire, de préférence un moteur Diesel, et plus préférentiellement un moteur Diesel d'un véhicule choisi parmi les véhicules automobiles et les véhicules non automobiles incluant les véhicules routiers tels que les camions, les bennes à ordures, les bus ; et les véhicules non routiers tels que les véhicules de chantier et/ou de travaux, les véhicules agricoles, les bateaux.

[Revendication 15] Utilisation selon la revendication précédente, pour alimenter un moteur Diesel d'un véhicule, de préférence un moteur Diesel hybride ou un moteur Diesel à injection directe, plus préférentiellement un moteur Diesel à injection directe.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 913831
FR 2213833

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 2022/389341 A1 (KOCSIS JODY A [US] ET AL) 8 décembre 2022 (2022-12-08) * alinéas [0056], [0057], [0071]; revendications; tableau 2 *	1-15	C10L1/28 C10L1/02 C10L1/22 C10L10/18 C10L10/04
A	KR 2022 0078004 A (LEE GYEONG EUN [KR]) 10 juin 2022 (2022-06-10) * revendications *	1-15	C10L1/08
A	FR 3 092 333 A1 (TOTAL MARKETING SERVICES [FR]) 7 août 2020 (2020-08-07) * alinéas [0004], [0005], [0019], [0033], [0120]; revendications; exemples *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C10L

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
6 juillet 2023	Péntek, Eric

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213833 FA 913831

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **06-07-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2022389341 A1	08-12-2022	AU 2020409092 A1	07-07-2022
		BR 112022011985 A2	30-08-2022
		CA 3162063 A1	24-06-2021
		CN 114846124 A	02-08-2022
		EP 4077599 A1	26-10-2022
		US 2022389341 A1	08-12-2022
		WO 2021126342 A1	24-06-2021
KR 20220078004 A	10-06-2022	AUCUN	
FR 3092333 A1	07-08-2020	CN 113544240 A	22-10-2021
		EP 3918038 A1	08-12-2021
		FR 3092333 A1	07-08-2020
		US 2021388279 A1	16-12-2021
		WO 2020156940 A1	06-08-2020