

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 juin 2014 (26.06.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/096323 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C10L 1/222 (2006.01) C10L 10/14 (2006.01)
C10L 7/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/077610

(22) Date de dépôt international :
20 décembre 2013 (20.12.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1262587 21 décembre 2012 (21.12.2012) FR

(71) Déposant : TOTAL MARKETING SERVICES
[FR/FR]; 24, Cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs : PREVOST, Julie; 128 rue du Dauphiné, F-69003 Lyon (FR). PAPIN, Géraldine; 71, rue Chevreul, F-69007 Lyon (FR). BOUTELLER, Laurent; 15, square Evariste Galois, F-92340 Bourg La Reine (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

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 : GELLED HYDROCARBON-BASED FUEL COMPOSITION AND PROCESS FOR PREPARING SUCH A COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION GÉLIFIÉE DE CARBURANT OU COMBUSTIBLE HYDROCARBONÉ ET PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UNE TELLE COMPOSITION

(57) Abstract : The invention relates to a gelled hydrocarbon-based fuel composition and to the process for manufacturing same. The gelled hydrocarbon-based fuel composition comprises at least 70% by weight of a liquid hydrocarbon-based fuel and at least one organogelling compound capable of forming, with the liquid hydrocarbon-based fuel, a shear-thinning physical gel. The invention also relates to the use of an organogelling compound as a performance additive of a liquid hydrocarbon-based fuel, in particular for improving the cold-resistance properties of the liquid hydrocarbon-based fuel.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné et son procédé de fabrication. La composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné comprend au moins 70% massique d'un carburant ou combustible hydrocarboné liquide et au moins un composé organogélateur apte à former avec le carburant ou combustible hydrocarboné liquide, un gel physique rhéofluidifiant. L'invention concerne également l'utilisation d'un composé organogélateur comme additif de performance d'un carburant ou combustible hydrocarboné liquide, en particulier pour améliorer les propriétés de tenue à froid du carburant ou combustible hydrocarboné liquide.



WO 2014/096323 A1

Composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné et procédé de préparation d'une telle composition

5

La présente invention concerne une composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné, son procédé de préparation ainsi qu'un procédé d'alimentation d'un moteur à combustion interne.

10 La présente invention concerne également l'utilisation d'un composé organogélateur comme additif de performance d'un carburant ou de combustible hydrocarboné liquide.

ETAT DE L'ART ANTERIEUR

15 L'utilisation d'organogélateurs est bien connue de l'homme de l'art pour structurer les solvants organiques et leur donner la texture ou la viscosité souhaitée. Les organogélateurs interagissent entre eux et avec un solvant pour changer ses caractéristiques physiques et/ou chimiques. En particulier, il est connu de l'homme de l'art que les composés contenant des urées et plus particulièrement des bis-urées sont
20 de bons organogélateurs de solvants organiques. Nous pouvons par exemple citer Feringa et coll. dans Chem. Eur.J, 1997, 3,1238-1243 ou Shikata, T. et al. dans J. Phys. Chem B, 2008, vol. 112, 8459-8465. L'utilisation de certains bis-urées symétriques et asymétriques à titre d'organogélateur pour gélifier différents produits cosmétiques ou dermatologiques a également été envisagée dans les documents WO2002047628 et
25 JP2003064346.

Toutefois, aucun document de l'état de l'art ne mentionne l'utilisation d'organogélateurs dans des compositions carburant ou combustible hydrocarboné liquides.

30

OBJET DE L'INVENTION

L'objet de la présente invention est, par conséquent, de proposer de nouvelles compositions gélifiées carburant ou combustible hydrocarboné et leur procédé de fabrication.

L'objet de la présente invention concerne, en particulier, une composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné comprenant au moins 70% massique d'un carburant ou combustible hydrocarboné liquide et au moins un composé organogélificateur apte à former avec le carburant ou combustible hydrocarboné liquide, un gel physique rhéofluidifiant.

Avantageusement, la composition gélifiée a un comportement rhéofluidifiant sous l'effet d'une contrainte mécanique comprise entre 100 et 1000s⁻¹, de préférence entre 300 et 1000s⁻¹, plus préférentiellement entre 500 et 1000s⁻¹.

La demanderesse a en outre découvert que ces nouvelles compositions gélifiées carburant ou combustible hydrocarboné présentent une excellente tenue à froid et/ou stabilité au stockage et/ou stabilité à l'oxydation.

A température réduite, les carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides, notamment à base de type distillats moyens contenant des cires paraffiniques, tels que par exemple les carburants diesel et les fiouls pour chauffage présentent une diminution significative de leurs propriétés d'écoulement. Il est bien connu que la cristallisation des paraffines est un facteur limitatif de l'utilisation des distillats moyens. Aussi, il est important de préparer des carburants diesel adaptés aux températures auxquelles ils seront utilisés dans les véhicules motorisés, c'est-à-dire au climat environnant. Il en est de même pour les fiouls domestiques (stockés à l'extérieur des bâtiments (maisons, immeubles, ...)). Cette adéquation de l'opérabilité à froid des carburants de type distillats moyen est importante, notamment au démarrage à froid des moteurs. Si les paraffines sont cristallisées au fond du réservoir, elles peuvent être entraînées au démarrage dans

le circuit de carburant et colmater notamment les filtres et préfiltres disposés en amont des systèmes d'injection (pompe et injecteurs). De même pour le stockage des fiouls domestiques, les paraffines précipitent en fond de cuve et peuvent être entraînées et obstruer les conduites en amont de la pompe et du système d'alimentation de la chaudière (gicleur et filtre). Il est évident que la présence de solides, tels que les cristaux de paraffines, empêche la circulation normale du distillât moyen.

Pour pallier à ce problème, il est classique d'ajouter dans les carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides, des additifs pouvant améliorer la tenue à froid. Il existe trois types d'additifs :

- les additifs d'amélioration d'écoulement dits fluidifiants à froid (en anglais « cold flow improvers » ou CFI) destinés à abaisser la température limite de filtrabilité (TLF) et le point d'écoulement (PE). Ces additifs inhibent la croissance des cristaux en favorisant la dispersion des cristaux de paraffine,

- les additifs dits « abaisseurs du point de trouble » ("Cloud Point depressant", en anglais) qui empêchent la formation de cristaux de paraffine,

- les additifs anti-sédimentation dénommés WASA (acronyme du terme anglais "Wax anti-settling additives") destinés à empêcher le dépôt des cristaux de paraffine au fond des cuves ou réservoirs de stockage, par dispersion et maintien desdits cristaux en suspension dans les carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides.

L'objet de la présente invention concerne également une composition telle que décrite précédemment, dans laquelle le carburant ou combustible hydrocarboné liquide est choisi parmi les gazoles, les bio-gazoles et les fuels, de préférence les fuels domestiques (dénommés FOD, acronyme du terme anglais « fuel oil domestique»).

On entend par bio-gazoles les carburants de type Bx pour moteur Diesel (moteur à compression) qui contiennent x% (v/v) d'esters d'huiles végétales ou animale (y compris huiles de cuisson usagées) transformée par un procédé chimique appelé transestérification faisant réagir cette huile avec un alcool afin d'obtenir des esters

d'acide gras (EAG). Avec le méthanol et l'éthanol on obtient respectivement des esters méthyliques d'acides gras (EMAG) et des esters éthyliques d'acides gras (EEAG).

La lettre "B" suivie par un nombre indique le pourcentage d'EAG contenu dans le gazole. Ainsi, un B99 contient 99% de EAG et 1% de distillats moyens d'origine fossile, le B20, 20% de EAG et 80% de distillats moyens d'origine fossile etc...

On distingue donc les carburants gazoles de type B0 qui ne contiennent pas de composés oxygénés des carburants bio-gazoles de type Bx qui contiennent x% (v/v) d'esters d'huiles végétales ou d'acides gras, le plus souvent esters méthyliques (EMHV ou EMAG). Lorsque l'EAG est utilisé seul dans les moteurs, on désigne le carburant par le terme B100.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé organogélateur est apte à former avec le carburant ou combustible hydrocarboné liquide, un gel physique rhéofluidifiant à une température supérieure ou égale à la température de point trouble (PTR) de ladite composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné, déterminée selon la norme NF EN 23015.

Selon un mode de réalisation particulier préférentiel, la température T_{sol/gel} de la composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné, déterminée par mesure rhéométrique en oscillation dynamique est supérieure ou égale à la température de point trouble (PTR) de ladite composition, déterminée selon la norme NF EN 23015.

Selon un développement particulier, le composé organogélateur est choisi parmi les composés organogélateurs dérivés des urées et des bis-urées, seules ou en mélange.

Avantageusement, le composé organogélateur est choisi parmi les composés organogélateurs dérivés des urées N-substituées et bis-urées N-substituées, symétriques ou asymétriques, seules ou en mélange.

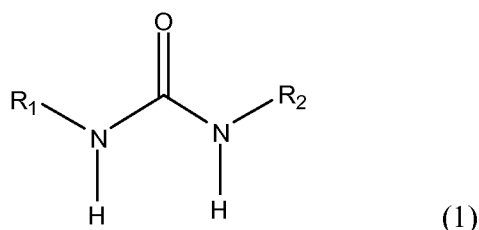
Selon un mode de réalisation particulier préférentiel, le composé organogélateur est choisi parmi les composés organogélateurs dérivés des bis-urées N-substituées,

symétriques ou asymétriques, de préférence asymétriques, seules ou en mélange.

En particulier, le composé organogélateur comprend au moins un substituant porté par un atome d'azote d'une fonction urée du composé organogélateur, ledit substituant étant choisi parmi le groupe consistant en les cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C₅ à C₁₀, les hétérocycliques en C₅ à C₁₀, de préférence les cycles aromatiques monocycliques en C₅-C₆, éventuellement substitués par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₁₀, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₁ à C₄, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S.

Selon un mode de réalisation particulier préférentiel, le composé organogélateur comprend au moins un substituant porté par un atome d'azote d'une fonction urée du composé organogélateur, ledit substituant étant choisi parmi le groupe consistant en les chaînes hydrocarbonées linéaires ou ramifiées en C₁ à C₂₄, saturées ou insaturées, de préférence en C₃ à C₁₈, encore plus préférentiellement en C₆ à C₁₂, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S.

Selon un autre mode de réalisation particulier préférentiel, le composé organogélateur est représenté par le formule (1) suivante :



dans laquelle

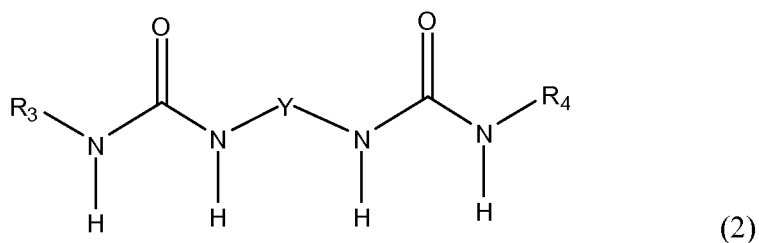
R₁ et R₂ sont identiques ou différents et représentent indépendamment un groupement choisi parmi le groupe consistant en:

- les chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₂₄, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₃ à C₁₈, encore plus préférentiellement en C₆ à C₁₂, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S et/ou un ou plusieurs cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en

C₅ à C₁₀, de préférence aromatiques monocycliques en C₅ ou C₆, et

- les cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C₅ à C₁₀, les hétérocycliques en C₅ à C₁₀, de préférence les cycles aromatiques monocycliques en C₅-C₆, éventuellement substitués par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₁₀, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₁ à C₄, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S.

Selon un autre mode de réalisation particulier préférentiel, le composé organogélateur est représenté par la formule (2) suivante :



dans laquelle

Y représente un groupement choisi parmi le groupe consistant en :

- les cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C₅ à C₁₀, les hétérocycliques en C₅ à C₁₀, de préférence les cycles aromatiques monocycliques en C₅-C₆, éventuellement substitués par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₁₀, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₁ à C₄, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S.

- les chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₂₄, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₃ à C₁₈, encore plus préférentiellement en C₆ à C₁₂, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S,

R₃ et R₄ sont identiques ou différents et représentent indépendamment un groupement choisi parmi le groupe consistant en les chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₂₄, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₃ à C₁₈, encore plus préférentiellement en C₆ à C₁₂, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou

plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S et/ou un ou plusieurs cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C₅ à C₁₀, de préférence aromatiques monocycliques en C₅ ou C₆.

5 Avantageusement, Y représente un groupement choisi parmi le groupe consistant en les cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C₅ à C₁₀, les hétérocycliques en C₅ à C₁₀, de préférence les cycles aromatiques monocycliques en C₅-C₆, éventuellement substitués par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₁₀, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₁ à C₄, lesdites
10 chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S.

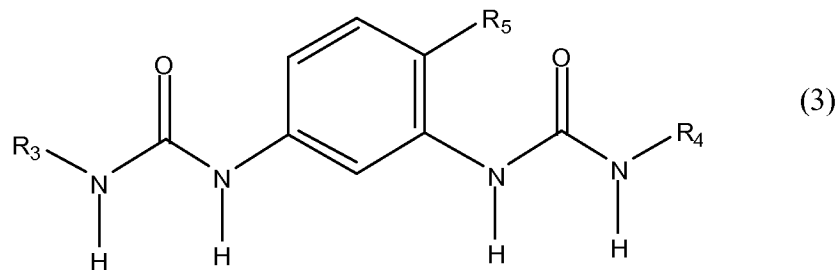
Avantageusement, R₃ et R₄ sont identiques ou différents et représentent indépendamment un groupement choisi parmi le groupe consistant en les chaînes
15 hydrocarbonées en C₁ à C₂₄, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, cycliques ou acycliques, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S sous forme d'une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions éther, ester, cétone, amine, amide, imine, thiol, thioéther ou thioester et/ou un
20 ou plusieurs cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C₅ à C₁₀, de préférence aromatiques monocycliques en C₅ ou C₆, éventuellement substitués par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₁₀, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₁ à C₄.

25 Selon un développement, R₃ et R₄ sont identiques ou différents et représentent indépendamment le groupement -CH(R₆)COOR₇ dans lequel :

R₆ et R₇ sont identiques ou différents et sont choisis indépendamment parmi le groupe consistant en les chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₂₄, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, cycliques ou acycliques, de préférence en C₁ à C₁₈, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs cycles aromatiques monocycliques ou
30 polycycliques en C₅ à C₁₀, de préférence aromatiques monocycliques en C₅ ou C₆, éventuellement substitués par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₁₀,

linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₁ à C₄.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé organogélateur est représenté par la formule (3) suivante :



dans laquelle

R₃ et R₄ sont tels que décrits ci-dessus et, R₅ représente un groupement choisi parmi le groupe consistant en les chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₁₂, linéaires ou ramifiées, de préférence en C₁ à C₆, plus préférentiellement en C₁ à C₃, encore plus préférentiellement en C₁.

Selon un autre mode de réalisation particulier, le composé organogélateur a une masse molaire inférieure ou égale à 2000 g.mol⁻¹.

Selon un autre mode de réalisation particulier préférentiel, la composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné comprend entre 0,01% et 5% massique du composé organogélateur, de préférence entre 0,05 et 1% massique, encore plus préférentiellement entre 0,1 et 0,5% massique.

Un second objet de la présente invention concerne un procédé de préparation d'une composition gélifiée de carburant et combustible hydrocarboné telle que décrite précédemment, caractérisé en ce qu'il comprend :

- la formation de ladite composition par solubilisation à une température comprise entre 20°C et 80°C d'un composé organogélateur dans au moins 70% massique d'un carburant ou combustible hydrocarboné liquide, suivie éventuellement par,

- un refroidissement jusqu'à température ambiante, ledit composé organogélateur étant apte à former avec le carburant ou combustible hydrocarboné liquide, un gel physique rhéofluidifiant.

5 Un troisième objet de la présente invention concerne l'utilisation d'un composé organogélateur comme additif de performance d'un carburant ou combustible hydrocarboné liquide, ledit composé organogélateur formant avec le carburant ou combustible hydrocarboné liquide, un gel physique rhéofluidifiant, de préférence, ayant un comportement rhéofluidifiant sous l'effet d'une contrainte mécanique comprise entre
10 100 et 1000s⁻¹, avantageusement entre 300 et 1000s⁻¹, plus préférentiellement entre 500 et 1000s⁻¹.

Selon un mode de réalisation préférentiel, le carburant ou combustible hydrocarboné est choisi parmi les gazoles, les bio-gazoles et les fuels, de préférence, les fuels domestiques (FOD).
15

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, l'objet de la présente invention concerne l'utilisation du composé organogélateur comme additif pour améliorer les propriétés de tenue à froid du carburant ou combustible hydrocarboné liquide, en
20 particulier, comme additif anti-sédimentation pour améliorer la dispersion de paraffines du carburant ou combustible hydrocarboné liquide.

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, l'objet de la présente invention concerne l'utilisation du composé organogélateur, pour améliorer la résistance à l'oxydation.
25

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, l'objet de la présente invention concerne l'utilisation du composé organogélateur, pour améliorer la stabilité au stockage et/ou à l'oxydation du carburant ou combustible hydrocarboné liquide.
30

Un quatrième objet de la présente invention concerne un procédé d'alimentation d'un

moteur à combustion interne comprenant l'alimentation dudit moteur avec une composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné telle que décrite précédemment.

5

DESCRIPTION DETAILLEE

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre. Les modes particuliers de réalisation de l'invention sont donnés à titre
10 d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés dans lequel :

- la figure 1 représente le module élastique G' et le module visqueux G'' en fonction de la température pour une composition carburant gélifiée C_3 selon un mode de réalisation particulier de l'invention.

- la figure 2 représente les courbes d'écoulement pour une composition carburant
15 C_3 gélifiée selon un mode de réalisation particulier de l'invention, pour différentes températures (0, 10, 20, 30 et 40°C).

- la figure 3 représente les courbes de fluage à différentes températures (0, 10, 20, 30 et 40°C) pour une composition carburant gélifiée C_3 selon un mode de réalisation particulier de l'invention

20

Selon un mode de réalisation particulier, une composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné comprend au moins 70% massique, avantageusement au moins 85% massique, de préférence au moins 90% massique, plus préférentiellement au moins 95% massique, encore plus préférentiellement au moins 98% massique d'un
25 carburant ou combustible hydrocarboné liquide et au moins un composé organogélateur.

Les carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides comprennent des distillats moyens de température d'ébullition comprise entre 100 et 500°C. Ces distillats peuvent par exemple être choisis parmi les distillats obtenus par distillation directe
30 d'hydrocarbures bruts, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, des distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS (par désulfuration de résidu

atmosphérique) et/ou de viscoréduction, les distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch, les distillats résultant de la conversion BTL (biomass to liquid) de la biomasse végétale et/ou animale, prise seule ou en combinaison et/ou les esters d'huiles végétales et animales ou leurs mélanges.

5

Les carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides peuvent également contenir des distillats issus des opérations de raffinage plus complexes que ceux issus de la distillation directe des hydrocarbures qui peuvent par exemple provenir des procédés de craquage, hydrocraquage et/ou craquage catalytique et des procédés de viscoréduction.

10

Les carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides peuvent également contenir de nouvelles sources de distillats, parmi lesquelles on peut notamment citer :

15

- les coupes les plus lourdes issues des procédés de craquage et de viscoréduction concentrées en paraffines lourdes, comprenant plus de 18 atomes de carbone,

-les distillats synthétiques issus de la transformation du gaz tels que ceux issus du procédé Fischer Tropsch,

-les distillats synthétiques résultant du traitement de la biomasse d'origine végétale et/ou animale, comme notamment le NexBTL,

20

- et les huiles et/ou esters d'huiles végétales et/ou animales,

- ou encore les biodiesels d'origine animale et/ou végétale

Ces nouvelles bases carburants peuvent être utilisées seules ou en mélange avec des distillats moyens pétroliers classiques comme base carburant et/ou base de fioul domestique ; elles comprennent en général de longues chaînes paraffiniques supérieures ou égales à 10 atomes de carbone et préférentiellement de C₁₄ à C₃₀.

25

En général la teneur en soufre des carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides est inférieure à 5000 ppm massique, de préférence inférieure à 500 ppm massique, et plus préférentiellement inférieure à 50 ppm massique, voire même inférieure à 10 ppm massique et avantageuse sans soufre.

30

Selon un développement particulier, le carburant ou combustible hydrocarboné liquide peut être choisi parmi les fiouls ou carburants, tels que les carburants essences, gazoles, bio-gazoles les fiouls domestiques (dénommés FOD (acronyme du terme anglais « fuel oil domestique »), kérosène, fiouls d'aviation et fiouls lourds.

5

On entend par bio-gazoles les carburants de type Bx pour moteur Diesel (moteur à compression) comme défini précédemment.

10

Selon un mode de réalisation particulier préféré, le carburant ou combustible hydrocarboné liquide est choisi parmi les gazoles, les bio-gazoles et les fuels, de préférence, les fuels domestiques.

15

Le composé organogélateur est choisi parmi les composés organogélateurs aptes à former avec le carburant ou combustible hydrocarboné liquide, un gel physique rhéofluidifiant.

20

On entend par gel physique, un gel obtenu par formation réversible d'un réseau tridimensionnel, par auto-assemblage des composés organogélateurs via des interactions faibles de type liaisons hydrogène, recouvrement π - π et/ou Van-der-Waals.

25

On entend par rhéofluidifiant, le fait que le gel formé doit se rompre sous l'application d'une contrainte mécanique, par exemple une contrainte de cisaillement, avec pour effet d'abaisser la viscosité.

30

Ainsi, la composition de carburant ou combustible hydrocarboné liquide contenant un tel composé organogélateur est viscoélastique avec une viscosité qui diminue lorsqu'une contrainte mécanique appliquée à ladite composition augmente. La contrainte mécanique est, par exemple, une contrainte de cisaillement. La viscosité est classiquement mesurée selon tout procédé connu.

La composition gélifiée de carburant ou de combustible hydrocarboné a, de préférence,

un comportement rhéofluidifiant sous l'effet d'une contrainte mécanique comprise entre 100 et 1000s⁻¹, avantageusement entre 300 et 1000s⁻¹, plus préférentiellement entre 500 et 1000s⁻¹

5 La composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné peut avoir un comportement rhéofluidifiant à seuil d'écoulement c'est-à-dire que la composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné est stable tant qu'on ne lui applique pas une certaine contrainte mécanique, par exemple une contrainte de cisaillement qui correspond au seuil d'écoulement. Au-delà de ce seuil, on observe un comportement
10 rhéofluidifiant.

On peut déterminer un seuil de cisaillement critique $\dot{\gamma}_C$, correspondant à une valeur de contrainte au-delà de laquelle la composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné s'écoule avec une chute de la viscosité. Cette valeur seuil de
15 cisaillement critique $\dot{\gamma}_C$ définit la limite entre le domaine newtonien ou quasi-newtonien et le domaine rhéofluidifiant de ladite composition.

En dessous de cette valeur seuil, la composition de carburant ou combustible hydrocarboné est sous forme viscosifiée, de préférence gélifiée. Pour une contrainte
20 supérieure ou égale à cette valeur seuil, la viscosité de ladite composition diminue fortement. Si à température de 20°C, la composition carburant ou combustible hydrocarboné se trouve sous la forme d'un gel, sous une contrainte supérieure ou égale à cette valeur seuil, il y a rupture du gel (déstructuration du réseau tridimensionnel).

25 Le seuil de cisaillement critique $\dot{\gamma}_C$ est déterminé par mesure rhéométrique et détermination graphique selon tout procédé connu.

La composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné a un seuil de cisaillement critique $\dot{\gamma}_C$ déterminé par mesure rhéométrique, inférieur à 1000s⁻¹ à une
30 température de 20°C et à pression atmosphérique, de préférence inférieur à 500 s⁻¹, plus préférentiellement inférieur à 100 s⁻¹.

On choisira, de préférence, le composé organogélateur de manière à conférer un caractère thixotrope à la composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné. Ainsi, après disparition de la contrainte de cisaillement, Il se formera de nouveau un gel physique.

La vitesse de reprise en viscosité de la composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné est, avantageusement, inférieure à 1 heure, de préférence, inférieure à 10 min, plus préférentiellement inférieure à 1min. En particulier, la vitesse de reprise en viscosité après disparition de la contrainte mécanique est avantageusement comprise entre 0,01 et 3 secondes (instantanée).

Le composé organogélateur est, de préférence, choisi parmi les composés organogélateurs aptes à former avec le carburant ou combustible hydrocarboné un gel ayant un comportement rhéofluidifiant lors de l'application de :

- une contrainte de cisaillement comprise entre 100 et 1000s⁻¹, de préférence entre 300 et 1000 s⁻¹, plus préférentiellement entre 500 et 1000 s⁻¹
- dans une gamme de température inférieure ou égale à 60°C, de préférence à 30°C, plus préférentiellement à 15°C, encore plus préférentiellement à 5°C et,
- sous pression comprise entre 1,01 et 1,11Bar.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé organogélateur est, de préférence, choisi parmi les organogélateurs aptes à former avec le carburant ou combustible hydrocarboné liquide un gel thermoréversible avec une température de transition $T_{\text{sol/gel}}$ inférieure ou égale à 40°C, de préférence à 30°C, plus préférentiellement à 20°C, à une pression comprise entre 1,01 et 1,11Bar.

Le composé organogélateur peut, avantageusement, être choisi parmi les composés organogélateurs aptes à former avec le carburant ou combustible hydrocarboné liquide, un gel thermoréversible stable à une température inférieure ou égale à 60°C, de préférence à 30°C, plus préférentiellement à 15°C, plus préférentiellement à 5°C, à une

pression comprise entre 1,01 et 1,11Bar.

On entend par stable à une température, le fait que le carburant ou combustible hydrocarboné se présente sous la forme d'une unique phase gel. Au-dessus de cette température, le carburant ou combustible hydrocarboné se présente sous la forme d'une phase sol. Les propriétés rhéologiques des organogels ont été largement étudiées dans la littérature. Concernant les caractéristiques des organogels, on pourra se référer à titre d'exemple aux articles, Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids, Maity, G. C. 2007, Journal of Physical Sciences, Vol. 11, pp. 156-171 ; Acc. Chem. Res., George M., Weiss R.G., 2006, 39, 489 ; Chem. Rev., Steed J.W., Piepenbrock, M-O. M. Lloyd G.O., Clarke N., 2010, 110, 1960.

Ainsi, par exemple, une composition gélifiée de carburant selon l'invention, stockée dans un réservoir d'un véhicule, se présentera sous forme gélifiée. Lors du pompage de la composition gélifiée de carburant dans le circuit d'alimentation du réservoir, ladite composition subit un gradient de vitesse de cisaillement approximatif classiquement compris entre 650 et 1000 s^{-1} . La viscosité de la composition chute lors du pompage jusqu'à une valeur compatible avec le fonctionnement du moteur. La partie de la composition gélifiée de carburant non consommée par le moteur et re-circulée se transforme, de nouveau en gel physique dans le réservoir en l'absence de contraintes de cisaillement.

Les composés organogélateurs adaptés doivent être au moins en partie solubles dans la composition de carburant ou combustible hydrocarboné liquide et capable de s'auto-assembler au sein de ladite composition pour modifier les propriétés rhéologiques de ladite composition. On entend par en partie soluble, le fait qu'au moins 95% massique du composé organogélateur est soluble, de préférence au moins 99%.

Le composé organogélateur est, de préférence, soluble à température ambiante dans la composition de carburant ou combustible hydrocarboné liquide, étant entendu que la solubilité peut être obtenue selon tout procédé connu.

En particulier, la composition gélifiée de carburant et combustible hydrocarboné est préparée selon un procédé qui comprend :

- la formation de ladite composition par solubilisation à une température comprise entre 20 et 100°C, de préférence entre 20 et 80°C, d'un composé organogélateur dans au moins 70% massique, avantageusement au moins 85% massique, de préférence au moins 90% massique, plus préférentiellement au moins 95% massique, encore plus préférentiellement au moins 98% massique d'un carburant ou combustible hydrocarboné liquide tel que décrit précédemment, suivie éventuellement par,

- un refroidissement en dessous de la température de gélation, de préférence, jusqu'à température ambiante. On entend par température de gélation, la température en dessous de laquelle le matériau ne coule plus même sur une longue période.

La composition gélifiée de carburant et combustible hydrocarboné forme un gel plus ou moins pâteux.

En particulier, on choisira les composés organogélateurs à faible poids moléculaire connus sous l'acronyme LMOG (en anglais « Low Molecular Weight Organic Gelators»), de préférence, ayant une masse molaire inférieure ou égale à 2000 g.mol⁻¹.

Ces composés organogélateurs sont connus pour être capables de modifier le comportement rhéologique des solvants organiques, tout en rendant la gélification thermoréversible. Ils sont également connus pour être très sensibles au cisaillement. On peut citer, à titre d'exemple, l'article "Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels" de Terech, P. et Weiss, R. G. 1997, Chem. Rev., Vol. 97, pp. 3133-3159.

La composition gélifiée de carburant et combustible hydrocarboné comprend entre 0,01% et 5% massique du composé organogélateur, de préférence entre 0,05 et 1% massique, encore plus préférentiellement entre 0,1 et 0,5% massique.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé organogélateur est choisi parmi les composés organogélateurs dérivés des urées et des bis-urées, seules ou en mélange, de préférence, parmi les composés organogélateurs dérivés des urées N-substituées et bis-urées N-substituées, symétriques ou asymétriques, seules ou en mélange.

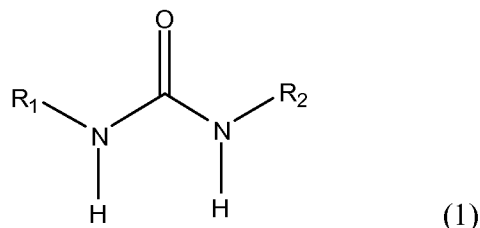
Le composé organogélateur peut, avantageusement, être choisi parmi les composés organogélateurs dérivés des bis-urées N-substituées, symétriques ou asymétriques, de préférence asymétriques, seules ou en mélange.

Pour que le composé organogélateur soit soluble dans le carburant ou combustible hydrocarboné liquide, il peut avantageusement comporter un substituant compatibilisant le composé organogélateur avec le carburant ou combustible hydrocarboné liquide. Ce substituant peut être de nature aromatique et/ou nature aliphatique apolaire.

Avantageusement, le composé organogélateur comprend au moins un substituant porté par un atome d'azote d'une fonction urée du composé organogélateur. Le substituant est choisi parmi le groupe consistant en les cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C₅ à C₁₀, les hétérocycliques en C₅ à C₁₀, de préférence les cycles aromatiques monocycliques en C₅-C₆, éventuellement substitués par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₁₀, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₁ à C₄, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S.

Le composé organogélateur comprend, de préférence, au moins un substituant porté par un atome d'azote d'une fonction urée du composé organogélateur. Le substituant est choisi parmi le groupe consistant en les chaînes hydrocarbonées linéaires ou ramifiées en C₁ à C₂₄, saturées ou insaturées, encore plus préférentiellement en C₃ à C₁₀, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé organogélateur est représenté par la formule (1) suivante :

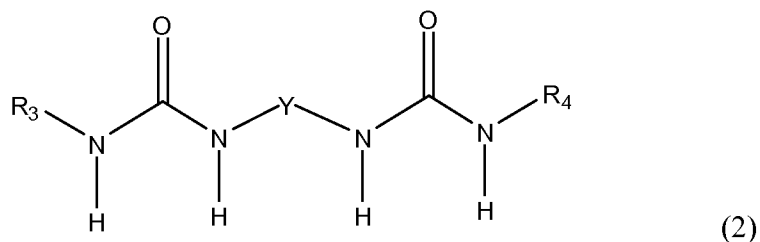


dans laquelle

5 R_1 et R_2 sont identiques ou différents et représentent indépendamment un groupement choisi parmi le groupe consistant en :

- les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{24} , linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C_3 à C_{18} , encore plus préférentiellement en C_6 à C_{12} , lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis
10 parmi N, O et S et/ou un ou plusieurs cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C_5 à C_{10} , de préférence aromatiques monocycliques en C_5 ou C_6 , et
- les cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C_5 à C_{10} , les hétérocycliques en C_5 à C_{10} , de préférence les cycles aromatiques monocycliques
15 en C_5 - C_6 , éventuellement substitués par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{10} , linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C_1 à C_4 , lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S.

20 Selon un autre mode de réalisation particulier, le composé organogélateur est représenté par la formule (2) suivante :



dans laquelle

Y représente un groupement choisi parmi le groupe consistant en :

- les cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C₅ à C₁₀, les hétérocycliques en C₅ à C₁₀, de préférence les cycles aromatiques monocycliques en C₅-C₆, éventuellement substitués par une ou plusieurs chaines hydrocarbonées en C₁ à C₁₀, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₁ à C₄, lesdites chaines contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S,

- les chaines hydrocarbonées en C₁ à C₂₄, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₃ à C₁₈, encore plus préférentiellement en C₆ à C₁₂, lesdites chaines contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S

R₃ et R₄ sont identiques ou différents et représentent indépendamment un groupement choisi parmi le groupe consistant en les chaines hydrocarbonées en C₁ à C₂₄, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₃ à C₁₈, encore plus préférentiellement en C₆ à C₁₂, lesdites chaines contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S et/ou un ou plusieurs cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C₅ à C₁₀, de préférence aromatiques monocycliques en C₅ ou C₆.

Y représente, avantageusement, un groupement choisi parmi le groupe consistant en les cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C₅ à C₁₀, les hétérocycliques en C₅ à C₁₀, de préférence les cycles aromatiques monocycliques en C₅-C₆, éventuellement substitués par une ou plusieurs chaines hydrocarbonées en C₁ à C₁₀, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₁ à C₄, lesdites chaines contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S.

Avantageusement, R₃ et R₄ sont identiques ou différents et représentent indépendamment un groupement choisi parmi le groupe consistant en les chaines hydrocarbonées en C₁ à C₂₄, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, cycliques ou acycliques, lesdites chaines contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes

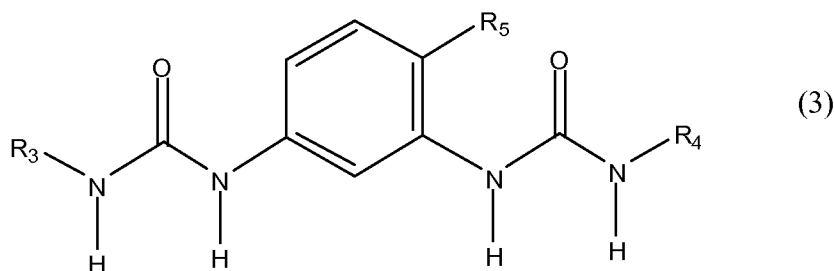
choisis parmi N, O et S sous forme d'une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions éther, ester, cétone, amine, amide, imine, thiol, thioéther ou thioester et/ou un ou plusieurs cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C₅ à C₁₀, de préférence aromatiques monocycliques en C₅ ou C₆, éventuellement substitués par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₁₀, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₁ à C₄.

Selon un développement, R₃ et R₄ sont identiques ou différents et représentent indépendamment le groupement -CH(R₆)COOR₇ dans lequel :

R₆ et R₇ sont identiques ou différents et sont choisis indépendamment parmi le groupe consistant en les chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₂₄, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, cycliques ou acycliques, de préférence en C₁ à C₁₈, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C₅ à C₁₀, de préférence aromatiques monocycliques en C₅ ou C₆, éventuellement substitués par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₁₀, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C₁ à C₄.

R₆ ou R₇ peut, par exemple, être choisi parmi le groupe consistant en les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, t-butyle, phényle, tolyle, xyle, benzyle, 3,7-diméthyl-octyle, 2-hexyl-décyle oléyle 2-hexyl-décyle, 2-butyl-octyle, farnésyle, 1-dodécyle, 2-dodécyle, cyclododécyl-méthyle, 2-éthyl-1-hexyle.

Selon un autre mode de réalisation particulier préféré, le composé organogélateur est représenté par la formule (3) suivante :



dans laquelle

R_3 et R_4 sont tels que décrits ci-dessus et R_5 représente un groupement choisi parmi le groupe consistant en les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{12} , linéaires ou ramifiées, de préférence en C_1 à C_6 , plus préférentiellement en C_1 à C_3 , encore plus
5 préférentiellement en C_1 .

A titre d'exemple de composé organogélateur, on peut citer le N,N'-2,4-bis((2-éthylhexyl)ureido) toluène (EHUT) correspondant à la formule (3) dans laquelle R_3 et R_4 est un substituant 2-éthyl-hexyle et R_5 est un substituant méthyle.

10

Selon un développement particulier de l'invention, le composé organogélateur tel que décrit précédemment peut, avantageusement, être utilisé comme additif de performance du carburant ou combustible hydrocarboné liquide décrit ci-dessus.

15 On entend par additif de performance, un additif qui améliore la tenue à froid, en outre l'opérabilité à froid et/ou la qualité de la combustion (puissance, consommation, dépôt..) et/ou la stabilité au stockage et/ou à l'oxydation du carburant ou combustible hydrocarboné.

20 La demanderesse a découvert que cette utilisation est particulièrement avantageuse lorsque le carburant ou combustible hydrocarboné liquide est choisi parmi les gazoles, les bio-gazoles et les fuels, de préférence, les fuels domestiques (FOD).

25 En effet, la demanderesse a découvert que les compositions gélifiées de carburant ou combustible hydrocarboné selon l'invention présentent une excellente tenue à froid, en particulier en combinaison avec un additif d'amélioration d'écoulement dits fluidifiants à froid (en anglais « cold flow improvers » ou CFI), de préférence un additif CFI améliorant la TLF, également appelé additif TLF.

30 Selon un mode de réalisation particulier préféré, la composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné comporte en outre au moins un additif CFI améliorant la

tenue à froid. Le composé organogélateur tel que décrit précédemment peut, avantageusement, être utilisé en combinaison avec un additif CFI, pour améliorer la tenue à froid du carburant ou combustible hydrocarboné.

5 L'additif CFI est, de préférence, choisi parmi les co- et ter-polymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) et/ou acrylique(s), seuls ou en mélange. A titre d'exemple, on peut citer les copolymères d'éthylène et d'ester insaturé, tels que copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA), éthylène/propionate de vinyle (EVP),
éthylène/éthanoate de vinyle (EVE), éthylène/méthacrylate de méthyle (EMMA), et
10 éthylène/fumarate d'alkyle décrits, par exemple, dans les documents US3048479, US3627838, US3790359, US3961961 et EP261957.

La composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné comprend de 100 à 1 000 ppm massique de l'additif CFI décrit ci-dessus, de préférence de 100 à 500 ppm
15 massique.

En particulier, l'utilisation de tels composés organogélateurs est particulièrement avantageuse lorsque le composé organogélateur est apte à former avec le carburant ou combustible hydrocarboné, un gel physique rhéofluidifiant à une température supérieure
20 ou égale à la température de point trouble (PTR) dudit gel, déterminée selon la norme NF EN 23015.

La température $T_{sol/gel}$ de la composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné déterminée par mesure rhéométrique en oscillation dynamique est, de
25 préférence, supérieure ou égale à la température de point trouble (PTR) de ladite composition de carburant ou combustible hydrocarboné, déterminée selon la norme NF EN 23015.

Le composé organogélateur tel que décrit précédemment peut, avantageusement, être
30 utilisé comme additif pour améliorer les propriétés à froid du carburant ou combustible hydrocarboné liquide, en particulier, comme additif pour améliorer les propriétés de

tenue à froid du carburant ou combustible hydrocarboné liquide et/ou comme additif anti-sédimentation pour améliorer la dispersion de paraffines.

Le composé organogélateur est, avantageusement, choisi parmi les composés organogélateurs aptes à former avec le carburant ou combustible hydrocarboné liquide, un gel physique rhéofluidifiant à une température supérieure ou égale à la température de point trouble (PTR) de la composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné, déterminée selon la norme NF EN 23015.

On appelle transition sol-gel le changement d'état d'un système qui passe d'une phase unique, le sol, à une phase gel. La température de transition gel/sol est la température à laquelle le gel perd complètement sa structure. Les propriétés rhéologiques des organogels ont été largement étudiées dans la littérature. On citera à titre d'exemple les articles, Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids, Maity G.C., Journal of Physical Sciences, 2007, Vol. 11, 156-171 ; Acc. Chem. Res., George M., Weiss R.G., 2006, 39, 489 ; Chem. Rev., Steed J.W., Piepenbrock, M-O. M. Lloyd G.O., Clarke N., 2010, 110, 1960.

La température Tgel/sol de la composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné déterminée par mesure rhéométrique en oscillation dynamique est, de préférence, supérieure à la température de point trouble (PTR) de ladite composition, déterminée selon la norme NF EN 23015.

Outre le composé organogélateur décrit ci-dessus, les compositions de carburant et combustible hydrocarbonés peuvent également contenir un ou plusieurs autres additifs différents du composé organogélateur selon l'invention, choisis parmi les détergents, les agents anti-corrosion, les dispersants, les désémulsifiants, des agents anti-mousse, des biocides, des réodorants, des additifs pro cétane, les modificateurs de friction, les additifs de lubrification ou additifs d'onctuosité, des agents d'aide à la combustion (promoteurs catalytiques de combustion et de suie), les agents améliorant le point de trouble, le point d'écoulement, la température limite de filtrabilité, des agents anti-

sédimentation, les agents anti-usure et/ou les agents modifiant la conductivité.

Parmi ces additifs, on peut citer particulièrement :

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

b) les additifs anti-mousse, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, et les amides d'acides gras issus d'huiles
végétales ou animales. Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 861 882,
10 EP 663 000, EP 736 590 ;

c) les additifs détergents et/ou anti-corrosion, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les amines, les succinimides, les alkénylsuccinimides, les polyalkylamines, les polyalkyles polyamines, les polyétheramines et les sels d'ammonium quaternaire ; des exemples de tels additifs sont donnés dans EP0938535 ;
15 US2012/0010112 et WO2012/004300.

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

e) les additifs de point de trouble, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les terpolymères oléfine à chaîne longue/ester (méth)acrylique /maléimide, et les polymères d'esters d'acides fumarique /maléique. Des exemples de tels additifs sont donnés dans FR2528051, FR2528051, FR2528423,
25 EP112195, EP172758, EP271385, EP291367 ;

f) les additifs d'anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines notamment (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. Des exemples de tels additifs sont donnés
30 dans EP261959, EP593331, EP674689, EP327423, EP512889, EP832172;

US2005/0223631 ; US5998530; WO93/14178.

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

5 Ces autres additifs sont en général ajoutés en quantité allant de 100 à 1 000 ppm massique (chacun).

10 Les composés organogélateurs selon l'invention peuvent être ajoutés dans les compositions d'hydrocarbures au sein de la raffinerie, et/ou être incorporés en aval de la raffinerie, éventuellement en mélange avec d'autres additifs, sous forme de package d'additifs. La composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné telle que décrite précédemment est particulièrement avantageuse en ce qu'elle peut être utilisée directement dans un procédé d'alimentation d'un moteur à combustion interne. Le
15 procédé comprend, en particulier, l'alimentation dudit moteur avec une composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné selon tout procédé connu.

La composition gélifiée de carburant hydrocarboné selon l'invention est remarquable en ce qu'elle permet d'améliorer la tenue à froid et/ou la stabilité à l'oxydation du carburant hydrocarboné, sans affecter le bon fonctionnement du
20 carburant dans le moteur à combustion interne.

La composition gélifiée de combustible hydrocarboné selon l'invention est remarquable en ce qu'elle permet d'améliorer la tenue à froid et/ou la stabilité à l'oxydation du carburant ou combustible hydrocarboné, tout en permettant une
25 faciliter de transport dudit combustible.

Exemple :

On évalue des composés organogels selon l'invention comme additif de performance dans des distillats de type gazole en les incorporant dans trois
30 distillats de type gazole moteur référencés GOM 1, GOM 2 et GOM 3 dont les caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 1 ci-dessous :

Tableau 1: Caractéristiques des carburants

GOM	GOM 1 (B₀)	GOM 2 (B₇)	GOM 3 (B₇)
Paraffines totales (%masse)	20.7	19.7	20.7
TLF (°C) NF EN 116	-6	-8	-6
PTE (°C) NF-T60-105	-15	-15	-15
PTR (°C) NF EN 23015	-7	-8	-7
MV15 (kg/m ³) NF EN ISO12185	826.5	835.6	826.5
Teneur en soufre (mg/kg)	18.6	10	18.6
Mono Aromatiques (% masse) NF EN 12916	11.1	4.0	11.1
Di Aromatiques (% masse) NF EN 12916	3.5	0	3.5
Tri aromatiques (% masse) NF EN 12916	0.7	0	0.7
Aromatiques totaux (% masse) NF EN 12916	15.4	13.7	15.4
Poly Aromatiques (% masse) NF EN 12916	0.1	0	0.1
Distillation ASTM D86 (°C)			
0 %	157.2	166	157.2
5 %	178.7	186	178.7
10 %	186.9	193	186.9
20 %	207.9	210	207.9
30 %	229.9	228	229.9
40 %	250.1	246	250.1
50 %	266.9	263	266.9
60 %	282.0	280	282.0
70 %	298.1	297	298.1
80 %	315.5	316	315.5
90 %	337.5	336	337.5
95 %	353.5	351	353.5
100 %	356.9	364	356.9
Teneur en EMHV (%vol)	-	7	7

Exemple 1 : Utilisation du N,N'-2,4-bis((2-éthylhexyl) ureido) toluène (EHUT) comme composé organogélateur d'un gazole GOM 1

5 **. Préparation de compositions carburant C₁, C₂ et C₃**

Chaque composition C₁, C₂ et C₃ est réalisée en solubilisant respectivement, 750, 1000 et 5000 ppm massique de EHUT à une température de 80°C avec du gazole GOM1, sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

10 **. Propriétés rhéologiques des compositions carburant C₁, C₂ et C₃**

Les caractérisations rhéologiques des compositions carburant C₁, C₂ et C₃ ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre MCR Anton Paar, à système de cylindres coaxiaux de type Couette. La géométrie Couette utilisée pour effectuer les mesures rhéométriques présente un volume de 19 mL.

15 **- Test en oscillations dynamiques**

On effectue un test en oscillations dynamiques des compositions carburant C₁, C₂ et C₃ au cours duquel une faible déformation fixée à 10% est appliquée auxdites compositions, à une fréquence de 1Hz entre 0 et 60°C.

20 Comme illustré à la figure 1, pour la composition carburant C₃, on suit l'évolution du module élastique G' et du module visqueux G'' de ladite composition, en fonction de la variation de température. Le balayage en température est effectué entre 0 et 40°C, avec une vitesse de 2°C/min en commençant par la rampe de refroidissement suivie de la rampe de chauffage.

25 Le test en oscillations dynamiques permet de déterminer le caractère solide ou liquide d'un matériau. En effet, les matériaux de type solide (gel), dont le caractère élastique est prédominant, ont un rapport G''/G' inférieur à 1 (G' étant supérieur à G'') alors que les matériaux de type liquide (solution) ont rapport G''/G' supérieur à 1 (G' étant inférieur à
30 G''). Quand un matériau change de comportement selon la température, on peut observer la température de transition sol/gel (Tsol/gel) lorsque G'=G''. La température Tsol/gel des

compositions carburant C_1 , C_2 et C_3 correspond au point d'intersection des courbes G' et G'' au cours du refroidissement. Le re-croisement des modules G' et G'' au chauffage (à T_{gel}/sol) montre que le gel formé est thermoréversible (cf. figure 1).

- 5 Lorsque les courbes G' et G'' ne se croisent pas et que le module G'' reste supérieur au module G' , il ne se forme pas de gel.

Les résultats sont répertoriés dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2

N° composition	$T_{sol/gel}$ (°C)	$T_{gel/sol}$ (°C)
C_1	*	*
C_2	13	20
C_3	40	44

- 10 * pas de formation de composition carburant gélifiée

Pour une teneur inférieure à 1000 ppm massique en EHUT et dans le domaine de températures exploré, la composition carburant ne forme pas un gel. On obtient des compositions carburant gélifiées uniquement pour les compositions carburant C_2 et C_3 . La

15 quantité de composé organogélateur doit donc être suffisante pour permettre la formation d'un réseau tridimensionnel responsable de la structuration de la composition carburant en gel.

- Comportement à l'écoulement

- 20 On suit l'évolution de la viscosité dynamique de la composition carburant C_3 gélifiée en fonction de la vitesse de cisaillement, pour chaque température, 0°C, 10°C, 20°C, 30°C et 40°C. Les courbes d'écoulement sont obtenues par variation logarithmique de la vitesse de cisaillement de 0.01 à 1000 s^{-1} suivie directement du balayage retour (de 1000 s^{-1} à 0,01 s^{-1}).

Comme représenté à la figure 2, la présence du composé organogélateur EHUT dans la composition carburant C₃ augmente la viscosité dynamique de ladite composition. La viscosité dynamique à cisaillement très faible (0.01 s⁻¹) passe en effet de 2 mPa.s à 40°C, pour le gazole GOM1 seul, à 800 mPa.s pour la composition carburant C₃ gélifiée. La viscosité dynamique de la composition carburant C₃ gélifiée diminue avec la température (réversibilité du gel).

A des températures de 0, 10 et 20°C pouvant être assimilées à des températures de stockage des compositions carburant, la viscosité est plus élevée qu'à des températures de 30 et 40°C correspondant aux températures d'usage. On entend par températures d'usage, les températures rencontrées dans le circuit d'alimentation d'un moteur à combustion. Néanmoins, en l'absence de contraintes de cisaillement, la viscosité dynamique de la composition carburant C₃ reste trop élevée aux températures d'usage. Cette forte viscosité risque de perturber la circulation de la composition carburant C₃ dans le circuit d'alimentation du réservoir d'un véhicule motorisé.

Comme représenté à la figure 2, le gazole vierge GOM 1 se comporte comme un fluide newtonien car sa viscosité est constante quelque soit la vitesse de cisaillement imposée.

En revanche, la composition carburant C₃ gélifiée a un comportement rhéofluidifiant. En effet, l'augmentation du taux de cisaillement provoque une diminution de la viscosité de la composition carburant C₃ gélifiée. Un plateau newtonien est observé à de faibles vitesses de cisaillement, dont la longueur augmente avec la température. La viscosité dynamique reste constante jusqu'à un seuil de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$. A partir du seuil de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ la valeur de la viscosité décroît rapidement. On peut déterminer graphiquement pour chaque température, la valeur du seuil de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$. Les résultats sont répertoriés dans le 3 ci-dessous.

Tableau 3

Température [°C]	Seuil de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ [s ⁻¹]
0	0.13
10	0.3
20	0.7
30	3
40	6

Pour des vitesses de cisaillement comprises entre 650 et 1000 s⁻¹, correspondant en général au gradient de vitesse imposé par une pompe de moteur à combustion, la viscosité de la composition carburant C₃ passe de 6300 mPa.s à 25 mPa.s (à 20°C). Lors de la circulation de la composition carburant C₃ dans le circuit d'alimentation d'un moteur à combustion, les contraintes mécaniques imposées à la composition carburant C₃ déstructurent le réseau tridimensionnel gel de ladite composition. Dans les conditions d'usage, la viscosité dynamique chute jusqu'à une valeur de viscosité basse, compatible avec les conditions de fonctionnement d'un moteur à combustion.

Le caractère rhéofluidifiant de la composition carburant C₃ gélifiée selon la présente invention évite tout risque de perturbation de la circulation de la composition carburant C₃ dans le circuit d'alimentation du réservoir tout en gardant les avantages de la structure gel de ladite composition aux températures de stockage.

- Comparaison des viscosités dynamiques des compositions C₁, C₂ et C₃

Tableau 4

N° Composition	*VD40 [mPa] à 0.1 s ⁻¹	*VD40 [mPa] à 1000s ⁻¹
C ₁	12	5
C ₂	33	7
C ₃	6300	25

* VD = viscosité dynamique à 40°C

- Test de fluage/recouvrance

A une température donnée, on applique une vitesse de cisaillement de 1000 s⁻¹ pendant 50s. Cette vitesse doit être suffisamment élevée pour s'assurer de la déstructuration de la composition carburant C₃ gélifiée à une température donnée. Puis on observe la reprise de viscosité dynamique à une vitesse de cisaillement faible 0.01s⁻¹. Les mesures sont réalisées à une température de 0, 10, 20, 30 et 40°C.

Comme représenté à la figure 3, quelque soit la température de mesure, la reprise en viscosité se fait de façon quasi-immédiate après diminution de la vitesse de cisaillement. La composition carburant C₃ retrouve sa viscosité dynamique initiale quasiment

instantanément.

. Propriétés de tenue à froid des compositions carburant C₄, C₅, C₆, C₇ et C₈

. Préparation de compositions carburant C₄, C₅, C₆, C₇ et C₈

5 Chaque composition C₄, C₅, C₆, C₇ et C₈ est réalisée en solubilisant respectivement, 150, 500, 750, 1000 et 5000 ppm massique de EHUT à une température de 80°C avec du gazole GOM1, additivé avec 300 ppm massique d'un additif de TLF qui est un éthylène-acétate de vinyle (EVA de l'anglais Ethylene-vinyl acetate) en solution à 70% en masse dans un solvant aromatique (Solvesso 150) commercialisé sous la
10 dénomination CP7936C, sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

. Test antisédimentation (ARAL)

Les propriétés d'anti-sédimentation des compositions carburant C₄, C₅, C₆, C₇ et C₈ sont évaluées par l'essai de sédimentation ARAL suivant : 250mL de compositions
15 carburant C₄, C₅, C₆, C₇ et C₈ sont refroidis dans des éprouvettes de 250mL dans une enceinte climatique à -13°C selon le cycle de température suivant : passage de +10°C à -13°C en 4h puis isotherme à -13°C pendant 16h. A la fin de du test, une cotation visuelle de l'aspect de l'échantillon et du volume de phase sédimentée est effectuée, puis les 20% du volume inférieur sont prélevés, pour caractérisation en point de trouble PTR (NF EN
20 23015). On compare ensuite l'écart de PTR avant et après sédimentation (i.e. sur les 20% en volume du bas de l'éprouvette), plus l'écart est faible, meilleure est l'effet anti-sédimentation. Les résultats sont réunis dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5

N° composition	*VD40 [mPa] à 0.1 s ⁻¹	*VD40 [mPa] à 1000s ⁻¹	T _{sol/gel} [°C]	Volume de sédiments [mL]	Cotation visuelle	Mesure de PTR [°C] NF EN 23015		
						Avant	Après	Ecart
C ₄	-	-	-	50	trouble	-7	-2	5
C ₅	-	-	-	70	trouble	-7	-2	5
C ₆	4	3.5	-	70	trouble	-7	-1	6
C ₇	20	6.5	0	0	homogène	-7	-7	0
C ₈	1400	21	40	0	homogène	-7	-7	0

* VD = viscosité dynamique à 40°C

L'effet anti-sédimentation n'est observé que pour les compositions carburant gélifiées C₇ et C₈. Ces compositions C₇ et C₈ sont gélifiées aux températures inférieures à la température T_{sol/gel}. A ces températures, le composé organogélateur EHUT forme un réseau tridimensionnel au sein de la dite composition. Sans être lié par la théorie qui va suivre, lorsqu'un réseau tridimensionnel est formé, les cristaux de paraffine sont piégés dans le réseau ainsi formé, ce qui a pour effet d'empêcher la sédimentation ou tout au moins de retarder le dépôt des cristaux de paraffine. Ainsi, à une teneur de 1000 et 5000 ppm massique de EHUT, La teneur en composé organogélateur est suffisante pour former un gel et on observe un effet anti-sédimentation, avec un écart nul.

En revanche, si le gel ne se forme pas ou lorsque le gel se forme à une température inférieure à la température du point trouble (PTR) aucun effet anti-sédimentation n'est observé. L'effet anti-sédimentation est observé uniquement lorsque la température T_{sol/gel} de la composition carburant est supérieure ou égale à la température du point trouble (PTR). En effet, les premiers cristaux de paraffine se forment à -7°C pour les compositions carburant C₄, C₅, C₆, C₇ et C₈. Si la température T_{sol/gel} est inférieure à -7°C alors les premiers cristaux de paraffine sédimentent avant même la formation du réseau tridimensionnel du composé organogélateur EHUT qui devient alors inefficace.

Ainsi, l'effet de gélification du composé organogélateur dans la composition carburant est déterminant pour les performances anti-sédimentation dudit carburant. L'utilisation du composé organogélateur comme additif anti-sédimentation est conditionné à la formation d'un gel à une température supérieure ou égale à la température du point trouble (PTR) de ladite composition. La teneur en composé organogélateur nécessaire pour former une composition carburant gélifiée à une température supérieure ou égale à la température du point trouble (PTR), peut être déterminée selon tout procédé connu, notamment par des essais de routine accessibles à l'homme du métier.

Exemple 2 : Utilisation du N,N'-2,4-bis((2-éthylhexyl) ureido) toluène (EHUT) comme composé organogélateur d'un gazole GOM 2

. Préparation de compositions carburant C₉, C₁₀ et C₁₁

Chaque composition C₉, C₁₀ et C₁₁ est réalisée en solubilisant respectivement, 750, 1000 et 5000 ppm massique de EHUT à une température de 80°C avec du gazole GOM2 de type B7 (cf. tableau 1), additivé avec 300 ppm massique d'un additif de TLF qui est un éthylène-acétate de vinyle (EVA de l'anglais Ethylene-vinyl acetate) en solution à 70% en masse dans un solvant aromatique (Solvesso 150) commercialisé sous la dénomination CP7936C, sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

. Propriétés rhéologiques des compositions de carburant C₉, C₁₀ et C₁₁

On détermine la température T_{sol/gel} des compositions C₉, C₁₀ et C₁₁ selon le test en oscillations dynamiques utilisé pour l'exemple 1 ainsi que les viscosités dynamiques et cinétiques. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 6 ci-dessous.

. Propriétés de tenue à froid des compositions carburant C₉, C₁₀ et C₁₁

. Test anti-sédimentation (ARAL)

On évalue les propriétés anti-sédimentation des compositions C₉, C₁₀ et C₁₁ selon la même méthode que celle de l'exemple 1. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 6 suivant :

Tableau 6

N° composition	*VD40 [mPa] 0.1 s ⁻¹	*VD40 [mPa] 1000s ⁻¹	T _{sol/gel} [°C]	Volume de sédiments [mL]	Cotation visuelle	Mesure de PTR [°C] NF EN 23015		
						Avant	Après	Ecart
C ₉	2.8	2.8	-	80	trouble	-8	-2	6
C ₁₀	5.1	4.5	-	170	Quasi-homogène	-8	-8	0
C ₁₁	335	20	11,5	0	homogène	-8	-8	0

* VD = viscosité dynamique à 40°C

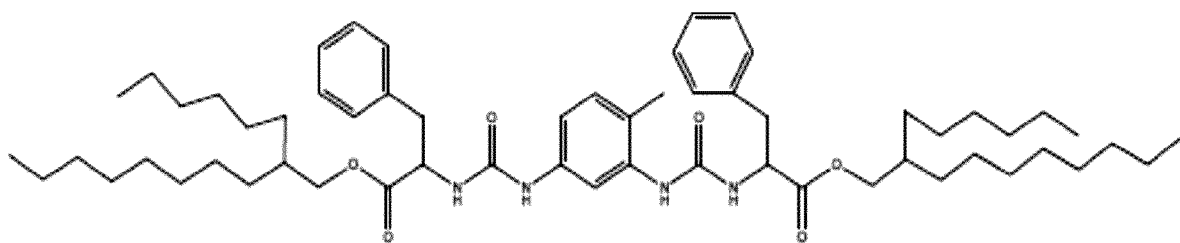
L'ajout de l'EHUT va permettre de former un gel dans le GOM2 (B7), de la même façon que dans le GOM 1 ; à la différence près que l'EHUT est plus soluble dans le GOM 2 que dans le GOM 1. La formation du gel va donc nécessiter une concentration minimale d'EHUT plus importante dans le GOM 2 (composition C₁₁).

A 1000ppm massique d'EHUT (C₁₀), il semblerait que la formation du réseau

tridimensionnel soit incomplet (volume de sédiment : 170mL). Le réseau formé ne semble pas suffisant pour permettre de maintenir la totalité des cristaux de paraffines en suspension, mais suffisante pour maintenir la majorité de ces cristaux en suspension de façon relativement homogène.

5

Exemple 3 : Utilisation comme composé organogélateur d'un gazole GOM 2 de l'ester de bis-urée de formule (4) suivante :



(4)

10

Synthèse de l'ester de bis-urée de formule (4)

L'ester de bis-urée est obtenu par réaction d'un précurseur ammonium-ester avec le 2-hexyldécanol.

. Synthèse d'un précurseur ammonium-ester à partir de la rac-phénylalanine

15

Le précurseur amino-ester est préparé par réaction d'estérification entre la rac-phénylalanine (acide phénylacétique α -aminé) et le 2-hexyldécanol. Un mélange de 7,5g de rac-phénylalanine (1eq.), 11 g de 2-hexyldécanol (1eq.) et de 8,7 g d'acide p-toluènesulfonique monohydrate (1eq.) dans 200mL de toluène est mis à reflux dans un appareil Dean-Stark pendant 18 heures à 130°C. Après refroidissement, et élimination du solvant sous vide, on obtient une huile jaune. On précipite le précurseur ammonium-ester dans 200mL d'éther et 5mL d'hexane puis on le sèche sous vide durant 4heures. On obtient 21,7g du précurseur ammonium-ester sous forme d'un solide blanc (Rdt=86%).

20

. Synthèse de l'ester de bis-urée à partir du précurseur ammonium-ester

Un amino-ester est formé *in situ* par addition sous azote de 3,3g de triéthylamine (2,3 éq.) à une solution de 17,4g du précurseur ammonium-ester (2,2 eq.)

25

synthétisé précédemment dans 100mL de dichlorométhane. La solution d'amino-
ester dans le dichlorométhane est ajoutée goutte à goutte à une solution de 2,4g de
diisocyanate de toluène (1eq.) dans 50mL de dichlorométhane puis le milieu
réactionnel est agité sous gaz inerte durant 48heures. Après lavage deux fois avec
5 150mL d'eau, la phase organique est séchée sur $MgSO_4$ durant 1 heure sous
agitation et le dichlorométhane est éliminé sous vide. Après séchage une nuit sous
vide, le solide obtenu est purifié par recristallisation dans l'acétonitrile. On obtient
7,5g d'ester de bis-urée de formule (4) avec une pureté >95%(Rdt=56%).

10 **. Préparation de compositions carburant C_{12} , C_{13} et C_{14}**

Chaque composition C_{12} , C_{13} et C_{14} est réalisée en solubilisant respectivement,
5000, 10000 et 20000 ppm massique d'ester de bis-urée de formule (4) synthétisé
ci-dessus, à une température de 80°C avec du gazole GOM2 de type B7 (cf.
tableau 1), additivé avec 300 ppm massique d'un additif de TLF qui est un éthylène-
15 acétate de vinyle (EVA de l'anglais Ethylene-vinyl acetate) en solution à 70% en
masse dans un solvant aromatique (Solvesso 150) commercialisé sous la
dénomination CP7936C, sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une
solution homogène.

20 **. Propriétés rhéologiques des compositions de carburant C_{12} , C_{13} et C_{14}**

On détermine la température $T_{sol/gel}$ des compositions C_{12} , C_{13} et C_{14} selon le test
en oscillations dynamiques utilisé pour l'exemple 1 ainsi que les viscosités
dynamiques et cinétiques. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 7 ci-
dessous.

25 **. Propriétés de tenue à froid des compositions carburant C_{12} , C_{13} et C_{14}**

. Test anti-sédimentation (ARAL)

On évalue les propriétés anti-sédimentation des compositions C_{12} , C_{13} et C_{14} selon la même
méthode que celle de l'exemple 1. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 7 suivant :

Tableau 7

N° composition	*VD40 [mPa] 0.1 s ⁻¹	*VD40 [mPa] 1000s ⁻¹	T _{sol/gel} [°C]	Volume de sédiments [mL]	Cotation visuelle	Mesure de PTR [°C] NF EN 23015		
						Avant	Après	Ecart
C ₁₂	28	7,5	-	-	-	-8	-4	4
C ₁₃	363	15	-3,4	<10mL	trouble	-8	-8	0
C ₁₄	1625	24	33,9	<10mL	trouble	-8	-8	0

* VD = viscosité dynamique à 40°C

L'EHUT va former un gel dans le GOM2 (B7) à une plus faible concentration que l'ester de bis-urée (C₁₃ et C₁₄). En effet, l'EHUT forme un gel à 5000 ppm massique contrairement à l'ester de bis-urée (C₁₂) à cette concentration. En outre, la viscosité à 10 000ppm massique de l'ester de bis-urée (C₁₃ et C₁₄) est de 363 contre 335 à 5000 ppm massique pour l'EHUT dans le GOM 2.

En outre, à 5000ppm massique, la concentration de l'ester de bis-urée (C₁₂) ne semble pas suffisante pour former le réseau tridimensionnel à une température supérieure au PTR.

. Stabilité à l'oxydation

- Préparation de compositions carburant C₁₅ et C₁₆

Deux compositions carburant C₁₅ et C₁₆ ont été réalisées en solubilisant, respectivement, 750 ppm et 5000 ppm massique de EHUT à une température de 80°C dans le gazole GOM3, sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

- Stabilité à l'oxydation des compositions carburant C₁₅ et C₁₆ comparativement au gazole GOM 3 (B7 vierge)

La stabilité à l'oxydation des compositions carburant C₁₅, C₁₆ et GOM3 a été évaluée selon la norme NF EN 15751. On détermine la période d'induction exprimée en heure suivant un mode opératoire spécifié par la norme NF EN 15751. On entend par période d'induction, le temps d'écoulement entre le début de la mesure et le moment où la formation des produits d'oxydation commence à augmenter rapidement. Le temps d'induction est représentatif de la stabilité à l'oxydation. Plus la période d'induction est

importante, plus la composition de carburant est stable à l'oxydation.

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 8 suivant :

5

Tableau 8

N° composition	Temps d'induction (h)
GOM 3	16 ± 3
C₁₅	22
C₁₆	33

10

Les compositions gélifiées de carburant C₁₅ et C₁₆ sont plus stables à l'oxydation que le gazole GOM3. L'effet sur la stabilité à l'oxydation est plus marqué pour la composition gélifiée de carburant C₁₆, avec un gain de 17 heures, à savoir un gain avantageusement supérieur à 10 heures.

15

La structure gélifiée des compositions de carburant ou combustible selon la présente invention permet d'augmenter la stabilité à l'oxydation et/ou au stockage des fuels, de préférence des FOD et des distillats moyens, de préférence, des carburants diesels et bio-gazoles particulièrement sensibles à l'oxydation. L'utilisation d'un composé organogélateur tel que décrit précédemment dans une composition de carburant ou combustible améliore la stabilité à l'oxydation desdites compositions.

Revendications

1. Composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné comprenant au moins 70% massique d'un carburant ou combustible hydrocarboné liquide et au moins un composé organogélateur apte à former avec le carburant ou combustible hydrocarboné liquide, un gel physique rhéofluidifiant.
5
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition a un comportement rhéofluidifiant sous l'effet d'une contrainte mécanique comprise entre 100 et 1000s⁻¹.
10
3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le carburant ou combustible hydrocarboné liquide est choisi parmi les gazoles, les bio-gazoles et les fuels, de préférence, les fuels domestiques (FOD).
15
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le composé organogélateur est apte à former avec le carburant ou combustible hydrocarboné liquide, un gel physique rhéofluidifiant à une température supérieure ou égale à la température de point trouble (PTR) de ladite composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné, déterminée selon la norme NF EN 23015.
20
5. Composition selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisée en ce que la température T_{sol/gel} de la composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné, déterminée par mesure rhéométrique en oscillation dynamique est supérieure ou égale à la température de point trouble (PTR) de ladite composition, déterminée selon la norme NF EN 23015.
25
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le composé organogélateur est choisi parmi les composés organogélateurs dérivés des urées et des bis-urées, seules ou en mélange.
30

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le composé organogélateur est choisi parmi les composés organogélateurs dérivés des urées N-substituées et bis-urées N-substituées, symétriques ou asymétriques, seules ou en mélange.

5

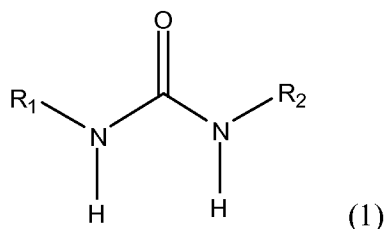
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le composé organogélateur est choisi parmi les composés organogélateurs dérivés des bis-urées N-substituées, symétriques ou asymétriques, seules ou en mélange.

- 10 9. Composition selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisée en ce que le composé organogélateur comprend au moins un substituant porté par un atome d'azote d'une fonction urée du composé organogélateur, ledit substituant étant choisi parmi le groupe consistant en les cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C₅ à C₁₀, les hétérocycliques en C₅ à C₁₀, éventuellement substitués par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées en C₁ à C₁₀, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S.

- 20 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que le composé organogélateur comprend au moins un substituant porté par un atome d'azote d'une fonction urée du composé organogélateur, ledit substituant étant choisi parmi le groupe consistant en les chaînes hydrocarbonées linéaires ou ramifiées en C₁ à C₂₄, saturées ou insaturées, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S.

25

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le composé organogélateur est représenté par la formule (1) suivante :



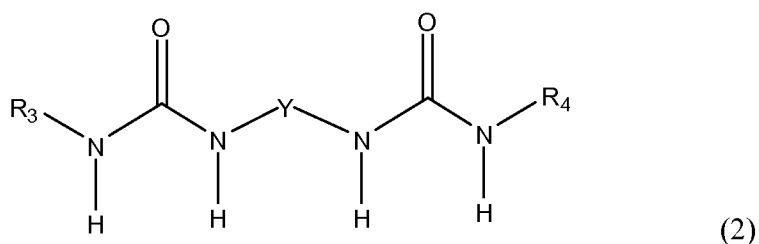
dans laquelle

R_1 et R_2 sont identiques ou différents et représentent indépendamment un groupement choisi parmi le groupe consistant en:

- les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{24} , linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S et/ou un ou plusieurs cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C_5 à C_{10} , et

- les cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C_5 à C_{10} , les hétérocycliques en C_5 à C_{10} , éventuellement substitués par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{10} , linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le composé organogélateur est représenté par la formule (2) suivante :



dans laquelle

Y représente un groupement choisi parmi le groupe consistant en :

- les cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C_5 à C_{10} , les hétérocycliques en C_5 à C_{10} , éventuellement substitués par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{10} , linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S,

- les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{24} , linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S,

R_3 et R_4 sont identiques ou différents et représentent indépendamment un groupement choisi parmi le groupe consistant en les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{24} , linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S et/ou un ou plusieurs cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C_5 à C_{10} .

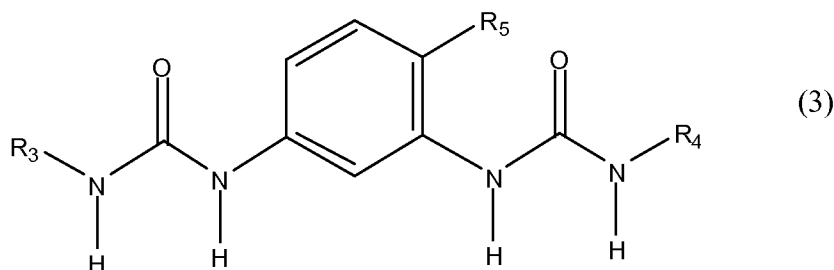
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que Y représente un groupement choisi parmi le groupe consistant en les cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C_5 à C_{10} , les hétérocycliques en C_5 à C_{10} , éventuellement substitués par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{10} , linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, de préférence en C_1 à C_4 , lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S.

14. Composition selon l'une des revendications 12 et 13, caractérisée en ce que R_3 et R_4 sont identiques ou différents et représentent indépendamment un groupement choisi parmi le groupe consistant en les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{24} , linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, cycliques ou acycliques, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S sous forme d'une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions éther, ester, cétone, amine, amide, imine, thiol, thioéther ou thioester et/ou un ou plusieurs cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C_5 à C_{10} , éventuellement substitués par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{10} , linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée en ce que R_3 et R_4 sont identiques ou différents et représentent indépendamment le groupement $-\text{CH}(\text{R}_6)\text{COOR}_7$ dans lequel R_6 et R_7 sont identiques ou différents et sont choisis indépendamment parmi le groupe consistant en les chaînes hydrocarbonées en C_1 à C_{24} , linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, cycliques ou acycliques, lesdites chaînes contenant éventuellement un ou plusieurs cycles aromatiques monocycliques ou polycycliques en C_5 à C_{10} , éventuellement substitués par une ou

plusieurs chaines hydrocarbonées en C₁ à C₁₀, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées,

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée en ce que le composé organogélateur est représenté par la formule (3) suivante :



dans laquelle R₃ et R₄ sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 12 à 15 et R₅ représente un groupement choisi parmi le groupe consistant en les chaines hydrocarbonées en C₁ à C₁₂, linéaires ou ramifiées.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que le composé organogélateur a une masse molaire inférieure ou égale à 2000 g.mol⁻¹.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 0,01% et 5% massique du composé organogélateur.

19. Procédé de préparation d'une composition gélifiée de carburant et combustible hydrocarboné selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend :

- la formation de ladite composition par solubilisation à une température comprise entre 20°C et 100°C d'un composé organogélateur dans au moins 70% massique d'un carburant ou combustible hydrocarboné liquide, suivie éventuellement par,
 - un refroidissement jusqu'à température ambiante,
- ledit composé organogélateur étant apte à former avec le carburant ou combustible hydrocarboné liquide, un gel physique rhéofluidifiant.

20. Utilisation d'un composé organogélateur comme additif de performance d'un carburant ou combustible hydrocarboné liquide, ledit composé organogélateur formant avec le carburant ou combustible hydrocarboné liquide, un gel physique rhéofluidifiant.

5

21. Utilisation selon la revendication 20, caractérisée en ce que le carburant ou combustible hydrocarboné est choisi parmi les gazoles, les bio-gazoles et les fuels, de préférence, les fuels domestiques (FOD).

10 **22.** Utilisation selon la revendication 21, comme additif pour améliorer les propriétés de tenue à froid du carburant ou combustible hydrocarboné liquide.

23. Utilisation selon la revendication 22, caractérisée en ce que le carburant ou combustible hydrocarboné liquide comporte en outre au moins un additif fluidifiant à froid (CFI) améliorant la tenue à froid.

15

24. Utilisation selon l'une des revendications 22 et 23, comme additif anti-sédimentation pour améliorer la dispersion de paraffines du carburant ou combustible hydrocarboné liquide.

20

25. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 20 à 24, pour améliorer la stabilité au stockage et/ou à l'oxydation du carburant ou combustible hydrocarboné liquide.

25 **26.** Procédé d'alimentation d'un moteur à combustion interne comprenant l'alimentation dudit moteur avec une composition gélifiée de carburant ou combustible hydrocarboné selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

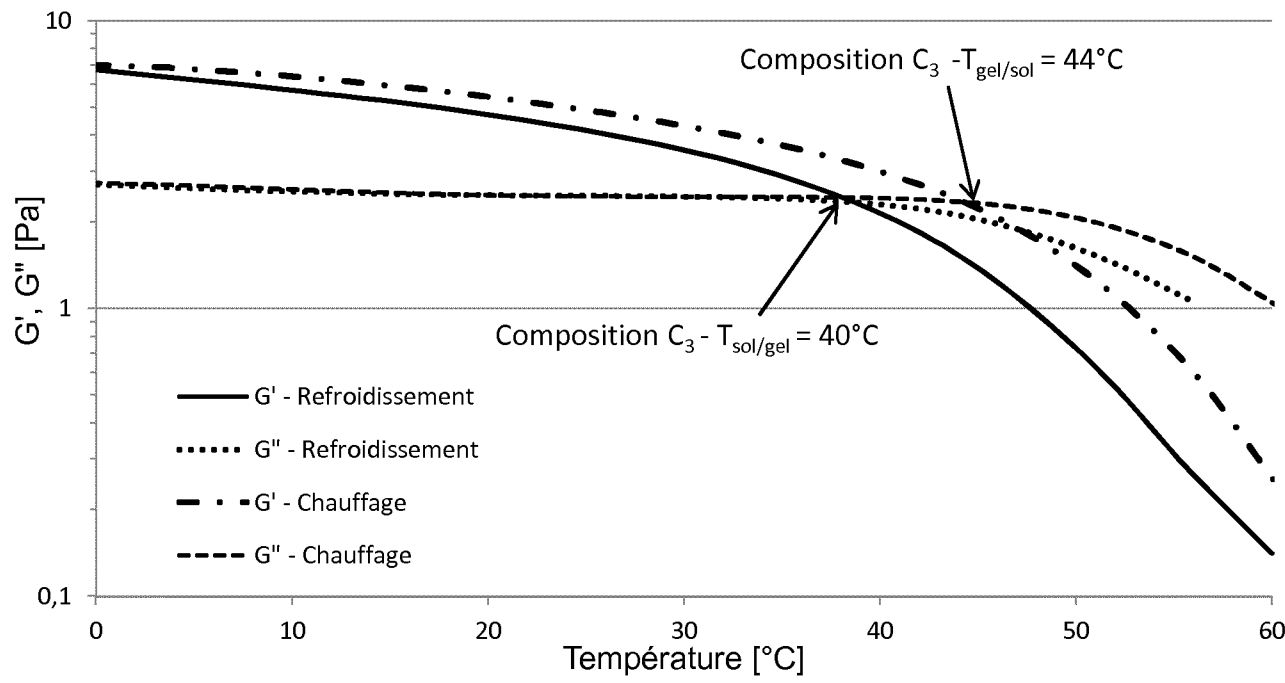


Figure 1

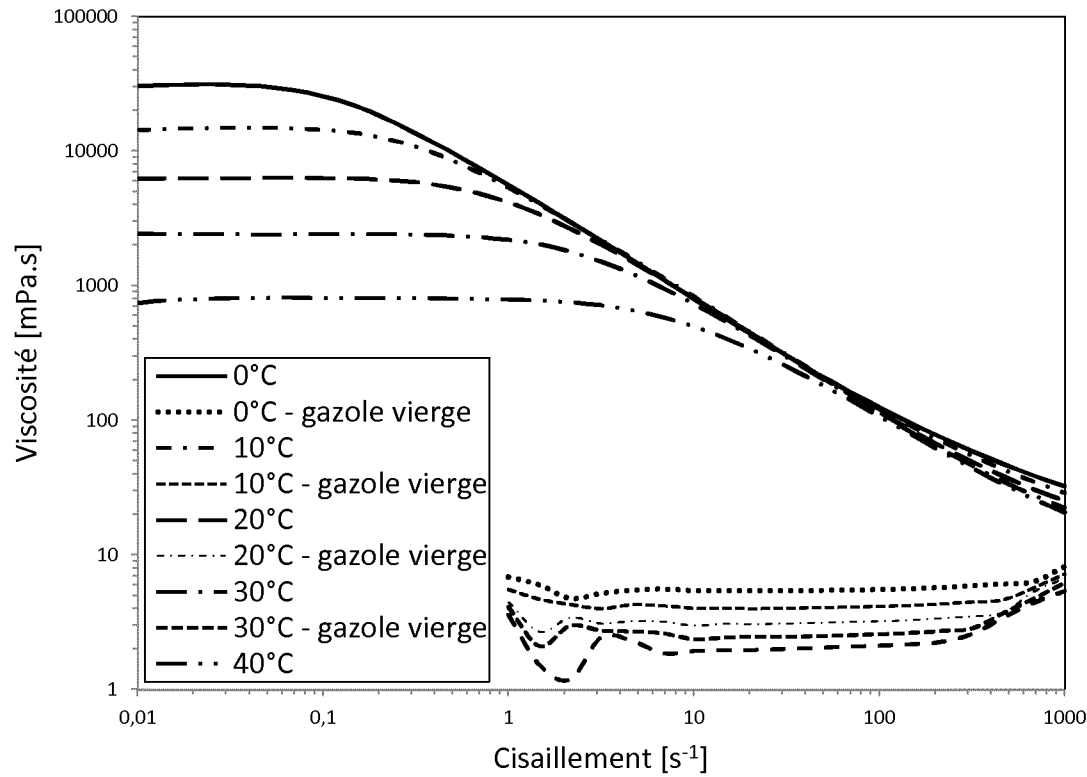


Figure 2

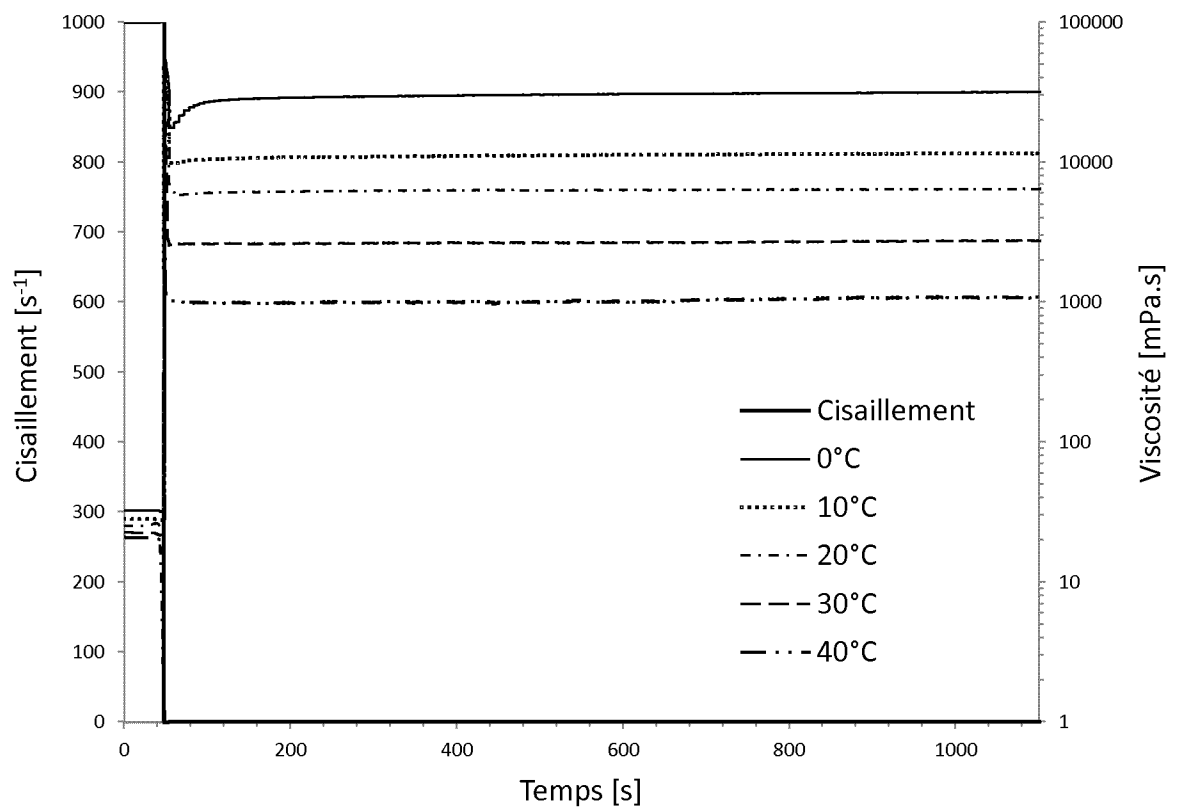


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/077610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10L1/222 C10L7/02 C10L10/14
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 403 013 A (ECKERT GEORGE W) 24 September 1968 (1968-09-24) claim 1	1-14, 16-21, 23,25,26
A	US 2 785 965 A (HILL EUGENE F ET AL) 19 March 1957 (1957-03-19) claim 1	1-24
A	US 2 683 081 A (HILL EUGENE F ET AL) 6 July 1954 (1954-07-06) column 10, lines 31-42; tables I-III	1-24
A	EP 0 313 696 A1 (MOBIL OIL CORP [US]) 3 May 1989 (1989-05-03) claim 11	1-24
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March 2014

Date of mailing of the international search report

04/04/2014

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Bertrand, Samuel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/077610

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/089416 A1 (CARR ANDREW J [US]) 27 April 2006 (2006-04-27) paragraphs [0025], [0061]; claim 1 -----	1-9, 12-14, 17-21, 23,25,26
A	US 2 683 083 A (HILL EUGENE F ET AL) 6 July 1954 (1954-07-06) claims -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/077610

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3403013	A	24-09-1968	NONE	
US 2785965	A	19-03-1957	NONE	
US 2683081	A	06-07-1954	NONE	
EP 0313696	A1	03-05-1989	NONE	
US 2006089416	A1	27-04-2006	NONE	
US 2683083	A	06-07-1954	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/077610

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C10L1/222 C10L7/02 C10L10/14 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C10L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 403 013 A (ECKERT GEORGE W) 24 septembre 1968 (1968-09-24) revendication 1 -----	1-14, 16-21, 23,25,26
A	US 2 785 965 A (HILL EUGENE F ET AL) 19 mars 1957 (1957-03-19) revendication 1 -----	1-24
A	US 2 683 081 A (HILL EUGENE F ET AL) 6 juillet 1954 (1954-07-06) colonne 10, ligne 31-42; tableaux I-III -----	1-24
A	EP 0 313 696 A1 (MOBIL OIL CORP [US]) 3 mai 1989 (1989-05-03) revendication 11 -----	1-24
-/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 mars 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04/04/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Bertrand, Samuel

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2006/089416 A1 (CARR ANDREW J [US]) 27 avril 2006 (2006-04-27) alinéas [0025], [0061]; revendication 1 -----	1-9, 12-14, 17-21, 23,25,26
A	US 2 683 083 A (HILL EUGENE F ET AL) 6 juillet 1954 (1954-07-06) revendications -----	1-24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2013/077610

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3403013	A	24-09-1968	AUCUN	
US 2785965	A	19-03-1957	AUCUN	
US 2683081	A	06-07-1954	AUCUN	
EP 0313696	A1	03-05-1989	AUCUN	
US 2006089416	A1	27-04-2006	AUCUN	
US 2683083	A	06-07-1954	AUCUN	