

(19)



(11)

EP 4 065 671 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

05.06.2024 Bulletin 2024/23

(21) Numéro de dépôt: **20811000.7**

(22) Date de dépôt: **26.11.2020**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):

C10L 1/14 ^(2006.01) **C10L 1/183** ^(2006.01)
C10L 1/238 ^(2006.01) **C10L 10/04** ^(2006.01)
C10L 10/06 ^(2006.01) **C10L 1/2383** ^(2006.01)
C10L 1/224 ^(2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):

C10L 10/04; C10L 1/143; C10L 10/06;
C10L 1/1832; C10L 1/1835; C10L 1/224;
C10L 1/238; C10L 1/2383; C10L 2200/0423;
C10L 2270/023

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/EP2020/083480

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2021/105268 (03.06.2021 Gazette 2021/22)

(54) **UTILISATION DE COMPOSÉS ALKYL PHÉNOL COMME ADDITIFS DE DÉTERGENCE POUR ESSENCES**

VERWENDUNG VON ALKYLPHENOLVERBINDUNGEN ALS WASCHMITTELADDITIVE FÜR BENZINE

USE OF ALKYL PHENOL COMPOUNDS AS DETERGENT ADDITIVES FOR PETROLS

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **29.11.2019 FR 1913472**

(43) Date de publication de la demande:
05.10.2022 Bulletin 2022/40

(73) Titulaire: **TotalEnergies OneTech
92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeur: **OBIOLS, Jérôme
69360 Solaize (FR)**

(74) Mandataire: **Casalonga
Casalonga & Partners
Bayerstraße 71/73
80335 München (DE)**

(56) Documents cités:

**US-A1- 2003 196 372 US-A1- 2012 103 290
US-A1- 2015 033 617 US-A1- 2016 160 143**

EP 4 065 671 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne l'utilisation de composés particuliers de type alkyl-phénol en tant qu'additifs de détergence dans des compositions d'essence.

[0002] La présente invention concerne également un procédé ou une méthode d'amélioration de la propreté et/ou de nettoyage d'au moins une partie interne d'un moteur à combustion interne à allumage commandé mettant en oeuvre ces composés particuliers.

ETAT DE L'ART ANTERIEUR

[0003] Les carburants liquides de moteurs à combustion interne contiennent des composants pouvant se dégrader au cours du fonctionnement du moteur. La problématique des dépôts dans les parties internes des moteurs à combustion est bien connue des motoristes. Il a été montré que la formation de ces dépôts a des conséquences sur les performances du moteur et notamment a un impact négatif sur la consommation et les émissions de particules. Les progrès de la technologie des additifs de carburant ont permis de faire face à cette problématique. Des additifs dits détergents utilisés dans les carburants ont déjà été proposés pour maintenir la propreté du moteur en limitant les dépôts (effet « keep-clean » en anglais) ou en réduisant les dépôts déjà présents dans les parties internes du moteur à combustion (effet « clean-up » en anglais). On peut citer à titre d'exemple le document US4171959 qui décrit un additif détergent pour carburant essence contenant une fonction ammonium quaternaire. Le document WO2006135881 décrit un additif détergent contenant un sel d'ammonium quaternaire utilisé pour réduire ou nettoyer les dépôts notamment sur les soupapes d'admission. US2016160143A divulgue l'utilisation d'un additif de détergence de type base de Mannich en combinaison avec un additif de type polysiobutylène amine dans des compositions d'essence, pour un meilleur contrôle des dépôts sur les soupapes du moteur. Néanmoins, la technologie des moteurs évolue sans cesse et les exigences sur les carburants doivent évoluer pour faire face à ces avancées technologiques des moteurs à combustion. En particulier, les nouveaux systèmes d'injection directe essence exposent les injecteurs à des conditions plus sévères en pression et température ce qui favorise la formation de dépôts. En outre, ces nouveaux systèmes d'injection présentent des géométries plus complexes pour optimiser la pulvérisation, notamment, des trous plus nombreux ayant des diamètres plus petits mais qui, en revanche, induisent une plus grande sensibilité aux dépôts. La présence de dépôts peut altérer les performances de la combustion, et notamment augmenter les émissions polluantes et les émissions de particules. D'autres conséquences de la présence excessive de dépôts ont été rapportées dans la littérature, telles qu'une augmentation de la consommation de carburant voire des problèmes de maniabilité du véhicule.

[0004] Se pose également une problématique de maintien dans le temps des performances de détergence des carburants. En effet la demanderesse a constaté que lorsque le carburant est stocké par exemple dans le réservoir du véhicule ou dans un réservoir de stockage externe avant d'être consommé dans le moteur, ses performances de détergence se dégradent.

[0005] Les additifs de détergence classiques permettent d'obtenir de bonnes performances de détergence pendant les quelques semaines suivant leur incorporation dans la composition de carburant, mais ils ne permettent pas de garantir un maintien de ces performances pendant une durée de stockage prolongée, typiquement de plusieurs mois.

[0006] Le problème se pose entre autres pour les véhicules roulant très peu ou de manière très occasionnelle dans lesquels le carburant peut être stocké pendant des durées assez importantes avant d'être entièrement consommé.

[0007] Le problème se pose notamment aussi dans les véhicules hybrides (ou véhicules PHEV de l'anglais « Plug-in Hybrid Electric Vehicle ») qui sont alimentés à la fois par une batterie électrique et une composition de carburant classique telle que notamment une composition d'essence. En effet dans ces véhicules la composition d'essence est susceptible d'être stockée pendant des durées particulièrement longues dans le réservoir du véhicule, lorsque celui-ci fonctionne essentiellement au moyen de sa batterie électrique.

[0008] La prévention et la réduction des dépôts dans les moteurs sont essentielles pour un fonctionnement optimal des moteurs d'aujourd'hui. Il existe donc un besoin de proposer des additifs détergents pour les essences favorisant un fonctionnement optimal des moteurs à allumage commandé, y compris pour les nouvelles technologies de moteurs et les moteurs de véhicules hybrides.

[0009] Il subsiste également un besoin de solutions de détergence universelles, qui permettent de prévenir ou réduire les dépôts sur les parois internes des moteurs à combustion interne à allumage commandé, quelle que soit la technologie du moteur et/ou la composition du carburant.

OBJET DE L'INVENTION

[0010] La demanderesse a découvert que des composés particuliers possédant une structure alkyl-phénol et ne comprenant pas d'atome d'azote présentent des propriétés inattendues, en ce qu'ils améliorent l'efficacité des additifs détergents utilisés dans les compositions d'essence.

[0011] Ces composés présentent un effet de type « booster » des propriétés détergentes des additifs de détergence classiques, c'est-à-dire que leur ajout même en très faible quantité (par exemple inférieure à 50 ppm en poids) permet d'augmenter les performances de détergence desdits additifs, et de maintenir voire d'améliorer les performances de détergence de ladite composition après un stockage d'une durée typiquement supérieure à 3 mois, de préférence supérieure à 6 mois.

[0012] En d'autres termes, l'ajout des composés selon l'invention dans une composition de carburant du type des essences et comprenant au moins un additif de détergence a pour effet d'augmenter les propriétés détergentes de ladite composition et de permettre le maintien voire l'amélioration de ces propriétés au cours du temps. Ces composés permettent ainsi de maintenir la propreté du moteur, en particulier en limitant ou en évitant la formation des dépôts (effet « keep-clean » en anglais) ou en réduisant les dépôts déjà présents dans les parties internes du moteur à combustion (effet « clean-up » en anglais).

[0013] Les composés alkyl-phénol employés dans la présente invention sont par ailleurs connus comme agents anti-oxydants pour des compositions de carburant, notamment de type Diesel, c'est-à-dire avec une fonction d'amélioration de la stabilité à l'oxydation de ces compositions. En revanche, la découverte que ces mêmes additifs puissent permettre d'améliorer les propriétés de détergence d'une composition de carburant d'essence est totalement inattendue, et est à l'origine de la présente invention.

[0014] Les avantages additionnels associés à l'utilisation comme additifs détergents des composés selon l'invention sont :

- un fonctionnement optimal du moteur,
- une réduction de la consommation de carburant,
- des émissions de polluants réduites, et
- une économie due à moins d'entretien du moteur.

[0015] La présente invention a ainsi pour objet l'utilisation, pour améliorer les propriétés de détergence d'une composition de carburant liquide choisie parmi les essences comprenant un ou plusieurs additifs de détergence, d'un additif constitué d'un ou de plusieurs composé(s) non azoté(s) ayant une structure de type alkyl-phénol choisi(s) 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-di-méthyl phénols, le 2,6-di-t-butyl-4-méthyl phénol, le 4,6-di-tert-butyl-2-méthylphénol, la t-butyl hydroquinone, le 2,3,6-triméthyl phénol, le 2,4,6-triméthyl phénol, le 4,4'-méthylène bis (2,6-di-t-butyl phénol), et leurs mélanges.

[0016] L'invention a également pour objet un procédé ou méthode d'amélioration de la propreté et/ou de nettoyage d'au moins une partie interne d'un moteur à combustion interne à allumage commandé alimenté par un carburant liquide choisi parmi les essences et comprenant un ou plusieurs additifs de détergence choisi(s) parmi les bases de Mannich portant un groupement polyisobutylène, les polyisobutylènes succinimides fonctionnalisés par un groupement ammonium quaternaire, les amides d'acides gras fonctionnalisés par un groupement ammonium quaternaire et leurs dimères, les alkylamidoalkyle bétaines à chaîne grasse, et les mélanges de ces composé. Le procédé selon l'invention consiste à ajouter à ladite composition de carburant un additif constitué d'un ou de plusieurs composé(s) non azoté(s) tel(s) que défini(s) ci-avant.

[0017] De préférence, ledit additif est incorporé dans la composition de carburant à une teneur minimale de 5 ppm en poids, et à une teneur pouvant aller jusqu'à 500 ppm en poids.

[0018] De préférence, la composition de carburant liquide est choisie parmi les carburants hydrocarbonés, les carburants non essentiellement hydrocarbonés, et leurs mélanges.

[0019] Selon un mode de réalisation préféré, l'additif selon l'invention est utilisé dans le carburant liquide pour maintenir la propreté et/ou nettoyer au moins une des parties internes dudit moteur à combustion interne à allumage commandé.

[0020] En particulier, l'additif est utilisé dans le carburant liquide pour limiter ou éviter la formation de dépôts dans au moins une des parties internes dudit moteur et/ou réduire les dépôts existant dans au moins une des parties internes dudit moteur.

[0021] Avantagusement, les dépôts sont localisés dans au moins une des parties internes choisie parmi le système d'admission du moteur, la chambre de combustion et le système d'injection de carburant, et de préférence le système d'injection de carburant.

[0022] En particulier, l'additif selon l'invention est utilisé pour éviter et/ou réduire la formation de dépôts liés au phénomène de cokage et/ou les dépôts de type savon et/ou vernis, de préférence au niveau des injecteurs de carburant.

[0023] L'additif selon l'invention permet également de réduire la consommation de carburant du moteur à combustion interne à allumage commandé.

[0024] Il permet en outre de réduire les émissions de polluants, en particulier, les émissions de particules du moteur à combustion interne à allumage commandé.

[0025] Le moteur à combustion interne est un moteur à allumage commandé, également connu sous l'appellation de

moteur essence. L'invention est tout particulièrement appropriée pour les moteurs essence à injection directe (DISI en anglais « Direct Injection Spark Ignition engine »).

[0026] 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.

[0027] 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 ... ».

[0028] 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 ».

[0029] 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.

DESCRIPTION DETAILLEE

[0030] La présente invention est divulguée par les revendications annexées.

[0031] Les composés alkyl phénol :

L'invention met en oeuvre en tant qu'additif un ou plusieurs composé(s) non azotés ayant une structure de type alkyl-phénol.

[0032] Par « non azotés » on entend que les composés selon l'invention ne comprennent pas d'atome d'azote dans leur formule.

[0033] Par structure « de type alkyl-phénol », on entend que les composés selon l'invention possèdent dans leur formule un noyau phénolique (c'est-à-dire mono- ou poly-hydroxybenzène) substitué par au moins un groupe alkyle.

[0034] Ces composés sont 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-di-méthyl phénols, et leurs mélanges.

[0035] Des composés préférés sont choisis parmi le 2,6-di-t-butyl-4-méthyl phénol (BHT), 4,6- di-tert-butyl-2-méthyl-phénol, 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 2,4,6-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), seuls ou en mélange.

[0036] Les composés particulièrement préférés sont choisis parmi les tert-butyl phénols tels qu'en particulier le 2,6-di-t-butyl-4- méthyl phénol (BHT), le 2,4-diméthyl-6-t-butyl phénol, le méthyl-tert-butylphénol, le 2,6 et le 2,4 di-t-butyl phénol, le 2,4,6-tri-t-butyl phénol, et leurs mélanges.

L'utilisation

[0037] L'additif de type alkyl-phénol selon l'invention est utilisé pour améliorer les performances de détergence d'une composition de carburant liquide choisie parmi les essences et qui comprend un ou plusieurs additifs de détergence. On entend par là que l'incorporation, y compris en très faible quantité (par exemple moins de 50ppm en poids par rapport au poids total de la composition), du composé selon l'invention dans un tel carburant, produit un effet sur la propreté des moteurs à allumage commandé alimentés par ledit carburant, comparativement au même carburant d'essence comprenant le ou les mêmes additifs de détergence dans les mêmes proportions, mais ne comprenant pas l'additif de type alkyl-phénol selon l'invention.

[0038] En d'autres termes, ledit additif est utilisé pour améliorer (ou booster) les performances détergentes d'au moins un additif de détergence, dans une composition d'essence.

[0039] Selon un mode de réalisation préféré, l'additif selon l'invention est utilisé pour améliorer les performances de détergence d'une telle composition d'essence, qui est stockée pendant une durée d'au moins 3 mois, de préférence une durée d'au moins 6 mois, avant d'être consommée.

[0040] Avantagusement, l'utilisation dudit additif dans la composition d'essence permet lors de la combustion de celle-ci de limiter ou d'éviter la formation d'au moins un type de dépôts tels que décrits ci-après, et/ou de réduire au moins un type dépôts existants, comparativement au carburant liquide ne comprenant pas un tel composé.

[0041] En particulier, l'utilisation des additifs selon l'invention dans un carburant de type essence permet de maintenir la propreté d'au moins une des parties internes du moteur à combustion interne et/ou de nettoyer au moins une des parties internes du moteur à combustion interne.

[0042] L'utilisation des composés alkyl phénol comme additifs dans le carburant permet notamment de limiter ou d'éviter la formation de dépôts dans au moins une des parties internes dudit moteur (effet « keep-clean » en anglais) et/ou de réduire les dépôts existant dans au moins une des parties internes dudit moteur (effet « clean-up » en anglais).

[0043] Avantagusement, l'utilisation dudit composé comme additif dans le carburant permet d'observer à la fois les deux effets, de limitation (ou de prévention) et de réduction de dépôts (effets « keep-clean » et « clean-up »).

[0044] On distingue les dépôts en fonction du type de moteur à combustion interne à allumage commandé et de la

localisation des dépôts dans les parties internes dudit moteur.

[0045] Selon un mode de réalisation préféré, le moteur à combustion interne à allumage commandé (ou moteur essence) est un moteur à injection directe (DISI en anglais « Direct Injection Spark Ignition engine »).

[0046] Selon une variante préférée de ce mode de réalisation, le moteur à combustion interne est un moteur à allumage commandé de véhicule hybride, de préférence à injection directe.

[0047] Les dépôts visés sont ceux localisés dans au moins une des parties internes dudit moteur à allumage commandé. La partie interne du moteur à allumage commandé maintenue propre (keep-clean) et/ou nettoyée (clean-up) est, avantageusement, choisie parmi le système d'admission du moteur, en particulier les soupapes d'admission (IVD en anglais « Intake Valve Deposit »), la chambre de combustion (CCD en anglais « Combustion Chamber Deposit » ou TCD en anglais « Total Chamber Deposit ») et le système d'injection de carburant, en particulier les injecteurs d'un système d'injection indirecte (PFI en anglais « Port Fuel Injector ») et/ou les injecteurs d'un système d'injection directe (DISI). De manière particulièrement préférée, les dépôts visés sont localisés sur les injecteurs d'un système d'injection directe.

[0048] Il existe plusieurs méthodes bien connues d'évaluation des performances de détergence d'une composition de carburant, parmi lesquelles on peut citer les méthodes d'essai normées CEC F-05-A-93 et CEC F-20-A-98 qui sont réalisées sur des moteurs à allumage commandé. On peut également citer la nouvelle méthode CEC TDG-F-113 sur moteur essence à injection directe (DISI), notamment la version en date du 15.09.2015.

[0049] Selon un mode de réalisation préféré, l'amélioration des propriétés de détergence procurée par l'utilisation selon l'invention est évaluée au moyen de l'une des méthodes d'essais suivantes : la méthode CEC F-05-A-93, la méthode CEC F-20-A-98, et la méthode CEC TDG-F-113 (version en date du 15.09.2015), et de préférence la méthode CEC TDG-F-113 précitée.

[0050] Selon un mode de réalisation avantageux, l'utilisation des additifs selon l'invention permet également de réduire la consommation de carburant du moteur à combustion interne à allumage commandé.

[0051] Selon un autre mode de réalisation avantageux, l'utilisation des additifs selon l'invention permet également de réduire les émissions de polluants, en particulier les émissions de particules du moteur à combustion interne.

[0052] L'additif selon l'invention peut être ajouté dans le carburant liquide au sein d'une raffinerie et/ou être incorporé en aval de la raffinerie, éventuellement en mélange avec d'autres additifs sous forme d'un package d'additifs.

[0053] Le ou les composé(s) ayant une structure de type alkyl-phénol selon l'invention sont avantageusement utilisés dans la composition de carburant à une teneur totale d'au moins 5 ppm en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

[0054] De préférence, lesdits composés sont utilisés à une teneur totale allant de 5 à 500 ppm en poids, de préférence de 10 à 200 ppm en poids, plus préférentiellement de 15 à 100 ppm en poids et mieux encore de 20 à 50 ppm en poids, par rapport au poids total de la composition de carburant.

La composition de carburant

[0055] La composition de carburant essence, dans laquelle le ou les composé(s) ayant une structure de type alkyl-phénol sont employés comme additifs, comprend typiquement au moins une coupe d'hydrocarbures liquide issue d'une ou de plusieurs sources choisies parmi le groupe consistant en les sources minérales, les sources animales, végétales et synthétiques.

[0056] On choisira, de préférence, le pétrole comme source minérale.

[0057] La composition de carburant est avantageusement choisie parmi les carburants hydrocarbonés et les carburants non essentiellement hydrocarbonés, et leurs mélanges.

[0058] On entend par carburant hydrocarboné, un carburant constitué d'un ou de plusieurs composés constitués uniquement de carbone et d'hydrogène.

[0059] On entend par carburant non essentiellement hydrocarboné, un carburant constitué d'un ou de plusieurs composés constitués non essentiellement de carbone et d'hydrogène c'est-à-dire qui contiennent également d'autres atomes, en particulier des atomes d'oxygène.

[0060] Les carburants hydrocarbonés comprennent notamment des distillats légers ayant une température d'ébullition dans la gamme des essences.

[0061] Les essences comprennent, en particulier, toutes compositions de carburant pour moteur par allumage commandé disponibles dans le commerce. On peut citer à titre d'exemple représentatif, les essences répondant à la norme NF EN 228. Les essences ont généralement des indices d'octane suffisamment élevés pour éviter le phénomène de cliquetis. Typiquement, les carburants de type essence commercialisés en Europe, conformes à la norme NF EN 228 ont un indice d'octane moteur (MON en anglais « Motor Octane Number ») supérieur à 85 et un indice d'octane recherche (RON en anglais « Research Octane Number ») d'un minimum de 95. Les carburants de type essence ont, généralement, un RON allant de 90 à 100 et un MON allant de 80 à 90, les RON et MON étant mesurés selon la norme ASTM D 2699-86 ou D 2700-86.

[0062] Les carburants non essentiellement hydrocarbonés comprennent notamment les oxygénés, par exemple les

distillats résultant de la conversion BTL (en anglais « biomass to liquid ») de la biomasse végétale et/ou animale, pris seuls ou en combinaison ; les biocarburants, par exemple les huiles et/ou esters d'huiles végétales et/ou animales ; les bioéthanol.

[0063] Les mélanges de carburant hydrocarboné et de carburant non essentiellement hydrocarboné sont typiquement les essences de type E_x.

[0064] On entend par essence de type E_x pour moteur par allumage commandé, un carburant essence qui contient x% (v/v) d'oxygénés, généralement de l'éthanol, du bioéthanol et/ou l'éthyl-tertio-butyl-éther (ETBE), x désignant un nombre allant de 0 à 100.

[0065] La teneur en soufre de la composition de carburant est, de préférence, inférieure ou égale à 50 ppm, voire même inférieure à 10 ppm et avantageusement sans soufre.

Les additifs détergents

[0066] La composition de carburant selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs additif(s) de détergence, également dénommés additif(s) détergent(s), différents des composés alkyl phénol selon l'invention, et qui peuvent être choisis parmi les additifs de détergence pour carburants usuellement employés. Ces derniers sont des composés bien connus de l'homme du métier.

[0067] Les additifs détergents peuvent être notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les amines, les succinimides, les alkénylsuccinimides, les polyalkylamines, les polyalkyles polyamines, les polyéthéramines, les sels d'ammoniums quaternaires, les dérivés du triazole, et les bases de Mannich, et plus préférentiellement parmi les bases de Mannich, les sels d'ammoniums quaternaires, et les polyisobutylène mono- ou poly-amines (ou PIB-amines), plus préférentiellement encore parmi les sels d'ammoniums quaternaires et mieux encore parmi les polyisobutylènes succinimides fonctionnalisés par un groupement ammonium quaternaire, les amides d'acides gras fonctionnalisés par un groupement ammonium quaternaire et leurs dimères tels que les composés di-(alkylamido-propyl-ammonium quaternaire) décrits par exemple dans la demande de brevet Européen No 18306589.5, et les alkylamidoalkyle bétaines à chaîne grasse.

[0068] Des exemples d'additifs détergents sont donnés dans les documents suivants : EP0938535, US2012/0010112, WO2012/004300, US4171959 et WO2006135881.

[0069] On peut également avantageusement employer des copolymères blocs formés d'au moins un motif polaire et un motif apolaire, tels que par exemple ceux décrits dans la demande de brevet FR 1761700 au nom de la Demanderesse.

[0070] Selon un mode de réalisation, la composition de carburant comprend au moins 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. De préférence, ledit 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 primaire ou secondaire comportant également un groupe amine tertiaire. De tels additifs détergents, ainsi que des combinaisons préférées d'additifs détergents les comprenant, sont notamment décrits dans la demande de brevet WO 2015/124584 au nom de la demanderesse.

[0071] Les additifs particulièrement préférés sont choisis parmi les bases de Mannich portant un groupement polyisobutylène ; les polyisobutylène mono- ou poly-amines ; les polyisobutylènes succinimides fonctionnalisés par un groupement ammonium quaternaire ; les amides d'acides gras fonctionnalisés par un groupement ammonium quaternaire et leurs dimères tels que les composés di-(alkylamido-propyl-ammonium quaternaire) ; les alkylamidoalkyle bétaines à chaîne grasse ; et les mélanges de ces composés.

[0072] De préférence, la teneur totale en additif(s) détergent(s) de la composition de carburants (sans inclure les composés ayant une structure de type alkyl-phénol selon l'invention) va de 5 à 5 000 ppm en poids, de préférence de 10 à 1000 ppm en poids, et mieux encore de 20 à 500 ppm en poids, par rapport au poids total de la composition de carburant.

[0073] De préférence, le ratio entre la teneur pondérale totale composé(s) ayant une structure de type alkyl-phénol selon l'invention d'une part et la teneur pondérale totale en additif(s) détergents d'autre part va de 1:60 à 1:2, de préférence de 1:20 à 1:3.

Les autres additifs

[0074] La composition de carburant peut également comprendre d'autres additifs, en plus du ou des additifs constitués de composé(s) ayant une structure de type alkyl-phénol selon l'invention et du ou des additifs détergents décrits ci-avant.

[0075] Ce ou ces autres additifs seront choisis en fonction du type de carburant essence. Ils peuvent être par exemple choisis, de manière non limitative, parmi les additifs anti-corrosion, les additifs antioxydants, les additifs dispersants, les

additifs désémulsifiants, les agents antimousse, les biocides, les réodorants, les additifs procétane, les modificateurs de friction, les additifs de lubrification ou additifs d'onctuosité, les agents d'aide à la combustion (promoteurs catalytiques de combustion et de suie), les additifs de tenue à froids et notamment les agents améliorant le point de trouble, le point d'écoulement, la TLF (« Température limite de filtrabilité »), les agents anti-sédimentation, les agents anti-usure, les

traceurs, les solvants/huiles porteuses et les agents modifiant la conductivité.

[0076] Parmi ces additifs, on peut citer par exemple et de manière non limitative:

a) les additifs de lubrification ou agents anti-usure, notamment (mais non limitativement) choisis 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 : EP680506, EP860494, WO98/04656, EP915944, FR2772783, FR2772784 ;

b) les additifs anti-corrosion tels que par exemple les dimères d'esters d'acides gras et les aminotriazoles ;

c) les additifs de désémulsion.

[0077] On préfère notamment employer des additifs de lubrification et des additifs anti-corrosion tels que ceux cités en a) et b) ci-avant.

[0078] Ces additifs additionnels peuvent être présents en quantité allant, pour chacun, de 5 à 1 000 ppm (chacun), de préférence de 50 à 500 ppm en poids, par rapport au poids total de la composition de carburant.

Le procédé ou méthode

[0079] Le procédé ou méthode d'amélioration de la propreté et/ou de nettoyage d'au moins une partie interne d'un moteur à combustion interne à allumage commandé alimenté par un carburant liquide choisi parmi les essences comprenant un ou plusieurs additifs de détergence, consiste à ajouter à ladite composition de carburant un additif constitué d'au moins un composé non azoté ayant une structure de type alkyl-phénol tel que décrit ci-avant.

[0080] La combustion de cette composition de carburant ainsi additivée dans un moteur à combustion interne produit un effet sur la propreté du moteur, comparativement à une composition de carburant contenant les mêmes ingrédients à l'exception dudit (desdits) additif(s).

[0081] La combustion de cette composition de carburant permet, en particulier, de prévenir et/ou de réduire l'encrassement des parties internes du moteur. Ces effets sur la propreté du moteur sont tels que décrits précédemment dans le cadre de l'utilisation.

[0082] Selon un mode de réalisation préféré, un procédé de maintien de la propreté (« keep-clean ») et/ou de nettoyage (« clean-up ») d'au moins une des parties internes d'un moteur à combustion interne à allumage commandé comprend :

a) l'ajout, à une composition de carburant liquide choisie parmi les essences et comprenant un ou plusieurs additifs de détergence, d'un additif constitué d'un ou plusieurs composé(s) non azoté(s) ayant une structure de type alkyl-phénol tel que décrit ci-dessus ; puis

b) la combustion de la composition de carburant résultant de l'étape a) dans le moteur à combustion interne.

[0083] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition selon l'invention est stockée pendant une durée d'au moins 3 mois, et de préférence d'au moins 6 mois, entre les étapes a) et b) ci-avant.

[0084] Ce stockage de la composition peut être effectué dans le réservoir d'un véhicule, en particulier d'un véhicule hybride (notamment de type PHEV), ou à l'extérieur de tout véhicule.

[0085] Selon un mode de réalisation préféré, le moteur à combustion interne est un moteur à allumage commandé à injection directe (DISI).

[0086] La partie interne maintenue propre et/ou nettoyée du moteur à allumage commandé est, de préférence, choisie parmi le système d'admission du moteur, en particulier les soupapes d'admission (IVD), la chambre de combustion (CCD ou TCD) et le système d'injection de carburant, en particulier les injecteurs d'un système d'injection indirecte (PFI) ou les injecteurs d'un système d'injection directe (DISI), et de préférence les injecteurs d'un système d'injection directe.

[0087] Selon une variante préférée, l'étape (a) ci-avant est précédée d'une étape préalable de détermination de la teneur en composé(s) de structure de type alkyl-phénol à incorporer à ladite composition de carburant pour atteindre une spécification donnée relative aux propriétés de détergence de la composition de carburant.

[0088] Cette étape préalable relève de la pratique courante dans le domaine de l'additivation des carburants et implique de définir au moins une caractéristique représentative des propriétés de détergence de la composition de carburant ainsi qu'une valeur cible.

[0089] La caractéristique représentative des propriétés de détergence du carburant dépendra du type de moteur à combustion interne à allumage commandé, du système d'injection directe ou indirecte et de la localisation dans le moteur des dépôts visés pour le nettoyage et/ou le maintien de la propreté.

[0090] Des méthodes d'évaluation des propriétés détergentes des carburants ont largement été décrites dans la littérature et relèvent des connaissances générales de l'homme du métier. On citera, à titre d'exemple non limitatif, les essais normalisés ou reconnus par la profession ou les méthodes décrites dans la littérature suivants :
Pour les moteurs par allumage commandé à injection indirecte :

- la méthode Mercedes Benz M102E, méthode d'essai normée CEC F-05-A-93, et
- la méthode Mercedes Benz M111, méthode d'essai normée CEC F-20-A-98.

[0091] Ces méthodes permettent de mesurer les dépôts sur les soupapes d'admission (IVD), les tests étant généralement réalisés sur une essence Eurosuper répondant à la norme EN228.

[0092] Pour les moteurs par allumage commandé à injection directe :

- la méthode décrite par la demanderesse dans l'article « Evaluating Injector Fouling in Direct Injection Spark Ignition Engines », Mathieu Arondel, Philippe China, Julien Gueit ; Conventional and future energy for automobiles ; 10th international colloquium ; January 20-22, 2015, p.375-386 (Technische Akademie Esslingen par Techn. Akad. Esslingen, Ostfildern), pour l'évaluation des dépôts de type coking sur l'injecteur,
- la méthode décrite dans le document US20130104826, pour l'évaluation des dépôts de type coking sur l'injecteur,
- la méthode CEC du TDG-F-113 « DISI test » pour l'évaluation des dépôts de type coking sur l'injecteur, notamment la version en date du 15.09.2015.

[0093] La détermination de la quantité de composé(s) selon l'invention à ajouter à la composition de carburant pour atteindre une spécification donnée est réalisée typiquement par comparaison avec la composition de carburant mais sans le (les) composé(s) selon l'invention

[0094] Le procédé de maintien de la propreté (keep-clean) et/ou de nettoyage (clean-up) peut également comprendre une étape c) supplémentaire après l'étape b), de vérification de la cible atteinte et/ou d'ajustement du taux d'additivation avec le(les) composé(s) selon l'invention.

[0095] 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.

EXEMPLES

[0096] Les performances en termes de détergence ont été évaluées en utilisant le test moteur Volkswagen EA111 CAVE chez SGS, conformément à la méthode CEC TDG-F-113 (test sur moteur « DISI »), version en date du 15.09.2015.

[0097] La procédure se déroule en deux étapes. Durant une première étape (phase d'encrassement ou de « dirty-up » d'une durée de 48h), un carburant encrassant classique de référence, non additivé, est utilisé (carburant CEC RF83-A-81). Cette phase se traduit par une augmentation du temps d'injection à cause de l'encrassement des injecteurs. On note t_{inj0} le temps d'injection en début d'essai et t_{inj48} le temps d'injection en fin de phase de dirty-up. La seconde étape (dite de nettoyage ou de « clean-up ») consiste à utiliser un carburant additivé durant 24h en continuant à mesurer l'évolution du temps d'injection. On note t_{inj72} le temps d'injection en fin de phase de « clean-up ».

[0098] Le pourcentage de restauration du temps d'injection après l'étape de clean-up est calculé selon : $(t_{inj48} - t_{inj0}) \times 100 / (t_{inj72} - t_{inj0})$.

[0099] Le test a été effectué en employant dans la seconde étape un carburant E constitué d'une essence sans plomb 98 répondant à la norme EN228, additivée avec un package d'additifs multifonctionnel classique contenant un additif de détergence commercial classique constitué d'une base de Mannich. Cet additif de détergence est présent dans la composition d'essence additivée à un taux de traitement de 258 ppm en poids (258 mg/kg).

[0100] Le test a été effectué avec l'essence E d'une part (comparatif), puis avec l'essence E' (invention) qui correspond à l'essence E à laquelle a été ajouté 30 ppm en poids d'un additif A constitué d'un mélange de composés ayant une structure de type alkyl-phénol.

[0101] La composition de l'additif A est la suivante :

- 55% en poids de 2,4-diméthyl-6-tert-butyl phénol ;
- 15% en poids de 2,6-di-tert-butyl-4- méthyl phénol (BHT),
- 30 % en poids d'un mélange de méthyl- et di-méthyl-tert-butylphénols.

[0102] Le test a été effectué avec l'essence E immédiatement après sa préparation. Puis les essences E et E' ont été stockées pendant une durée de 6 mois à l'extérieur, dans un réservoir soumis aux variations climatiques naturelles avec des températures variables dans la plage allant de 5°C à 25°C, et le test a été répété avec les essences E et E' à l'issue de cette période stockage.

[0103] Les résultats obtenus sur les carburants E et E' initiaux figurent dans le tableau 1 ci-dessous :

[Table 1]

Carburant	Restauration du temps d'injection (en %)
E (comparatif)	23%
E': E + 30 ppm A (invention)	36%

[0104] L'ajout de l'additif A a permis d'améliorer les propriétés détergentes de la composition d'essence.

[0105] Les résultats obtenus sur les carburants E et E' après 6 mois de stockage figurent dans le tableau 2 ci-dessous :

[Table 2]

Carburant	Restauration du temps d'injection (en %)
E (comparatif)	20%
E': E + 30 ppm A (invention)	54%

[0106] Ces résultats montrent que les propriétés détergentes de la composition E se sont dégradées après 6 mois de stockage. La présence de l'additif A selon l'invention permet non seulement d'éviter une dégradation des propriétés de détergence, mais surtout d'améliorer ces propriétés : en effet, après 6 mois de stockage, les performances détergentes de la composition E' non seulement sont supérieures à celles de la composition E, mais en outre elles sont supérieures à celle de la composition E initiale avant son stockage.

Revendications

- Utilisation, pour améliorer les propriétés de détergence d'une composition de carburant liquide choisie parmi les essences comprenant un ou plusieurs additifs de détergence, d'un additif constitué d'un ou de plusieurs composé(s) non azoté(s) ayant une structure de type alkyl-phénol choisi(s) 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-di-méthyl phénols, le 2,6-di-t-butyl-4-méthyl phénol, le 4,6-di-tert-butyl-2-méthylphénol, la t-butyl hydroquinone, le 2,3,6-triméthyl phénol, le 2,4,6- triméthyl phénol, le 4,4'-méthylène bis (2,6-di-t-butylphénol), et leurs mélanges.
- Utilisation selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le ou les composé(s) ayant une structure de type alkyl-phénol sont choisis parmi le 2,6-di-t-butyl-4- méthyl phénol (BHT), le 4,6- di-tert-butyl-2-méthylphénol, 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 2,4,6-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), et leurs mélanges, et de préférence parmi le 2,6-di-t-butyl-4-méthyl phénol (BHT), le 2,4-diméthyl-6-t-butyl phénol, le méthyl-tert-butylphénol, le 2,6 et le 2,4 di-t-butyl phénol, le 2,4,6-tri-t-butyl phénol, et leurs mélanges.
- Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le ou les composé(s) ayant une structure de type alkyl-phénol sont utilisés à une teneur totale allant de 5 à 500 ppm en poids, de préférence de 10 à 200 ppm en poids, plus préférentiellement de 15 à 100 ppm en poids et mieux encore de 20 à 50 ppm en poids, par rapport au poids total de la composition de carburant.
- Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la composition de carburant est choisie parmi les carburants hydrocarbonés, les carburants non essentiellement hydrocarbonés, et leurs mélanges.
- Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le ou les additifs de détergence sont choisis dans le groupe constitué par les amines, les succinimides, les alkénysuccinimides, les polyalkylamines, les polyalkyles polyamines, les polyétheramines, les sels d'ammoniums quaternaires, les dérivés du triazole, et les bases de Mannich, et plus préférentiellement parmi les bases de Mannich, les sels d'ammoniums quaternaires, et les polyisobutylène mono- ou poly-amines et plus préférentiellement encore parmi : les bases de Mannich portant un groupement polyisobutylène ; les polyisobutylène mono- ou poly-amines ; les polyisobutylènes succinimides fonctionnalisés par un groupement ammonium quaternaire ; les amides d'acides gras fonctionnalisés

par un groupement ammonium quaternaire et leurs dimères tels que les composés di-(alkylamido-propyl-ammonium quaternaire) ; les alkylamidoalkyle bétaines à chaîne grasse ; et les mélanges de ces composés.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le ratio entre la teneur pondérale totale composé(s) ayant une structure de type alkyl-phénol d'une part et la teneur pondérale totale en additif(s) détergents d'autre part va de 1:60 à 1:2, de préférence de 1:20 à 1:3.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour limiter ou éviter la formation de dépôts dans au moins une des parties internes d'un moteur à combustion interne à allumage commandé et/ou pour réduire les dépôts existants dans au moins une des parties internes d'un moteur à combustion interne à allumage commandé.
8. Utilisation selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** le moteur à combustion interne est un moteur à allumage commandé à injection directe.
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, **caractérisée en ce que** le moteur à combustion interne est un moteur à allumage commandé de véhicule hybride.
10. Utilisation selon l'une des revendications 7 à 9, **caractérisée en ce que** la partie interne du moteur à allumage commandé maintenue propre et/ou nettoyée est choisie parmi le système d'admission du moteur, en particulier les soupapes d'admission, la chambre de combustion, et le système d'injection de carburant, en particulier les injecteurs d'un système d'injection indirecte ou les injecteurs d'un système d'injection directe, et de préférence parmi les injecteurs d'un système d'injection directe.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la composition de carburant est stockée pendant une durée d'au moins 3 mois, de préférence une durée d'au moins 6 mois, avant d'être consommée.
12. Procédé de maintien de la propreté et/ou de nettoyage d'au moins une des parties internes d'un moteur à combustion interne à allumage commandé comprenant :
 - a) l'ajout, à une composition de carburant liquide choisie parmi les essences comprenant un ou plusieurs additifs de détergence, choisi(s) parmi les bases de Mannich portant un groupement polyisobutylène, les polyisobutylènes succinimides fonctionnalisés par un groupement ammonium quaternaire, les amides d'acides gras fonctionnalisés par un groupement ammonium quaternaire et leurs dimères, les alkylamidoalkyle bétaines à chaîne grasse, et les mélanges de ces composés, d'un additif constitué d'un ou plusieurs composé(s) non azoté(s) ayant une structure de type alkyl-phénol tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 ou 2 ; puis
 - b) la combustion de la composition de carburant résultant de l'étape a) dans le moteur à combustion interne.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Additivs, das aus einer oder mehreren nicht stickstoffhaltigen Verbindungen mit einer Struktur vom Typ Alkylphenol besteht, die aus Methyl-t-butylphenolen, Dimethyl-t-butylphenolen, Ethyl-t-butylphenolen, t-Butylphenolen, Di-t-butylphenolen, Tri-t-butylphenolen, Di-t-butyl-dimethylphenolen, 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol, 4,6-Di-tert-butyl-2-methylphenol, t-Butylhydrochinon, 2,3,6-Trimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol, 4,4'-Methylenbis(2,6-di-t-butylphenol) und Mischungen davon ausgewählt ist, zur Verbesserung der Reinigungseigenschaften einer flüssigen Kraftstoffzusammensetzung, die aus den Benzin aus ausgewählt ist, die ein oder mehrere Reinigungsadditive umfassen.
2. Verwendung nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eine oder mehreren Verbindungen mit einer Struktur vom Typ Alkylphenol aus 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol (BHT), 4,6-Di-tert-butyl-2-methylphenol, t-Butylhydrochinon (TBHQ), 2,6- und 2,4-Di-t-butylphenol, 2,4-Dimethyl-6-t-butylphenol, 2,4,6-Tri-t-butylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol, 4,4'-Methylenbis(2,6-di-t-butylphenol) und Mischungen davon und vorzugsweise aus 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol (BHT), 2,4-Dimethyl-6-t-butylphenol, Methyl-tert-butylphenol, 2,6- und 2,4-Di-t-butylphenol, 2,4,6-Tri-t-butylphenol und Mischungen davon ausgewählt sind.
3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eine oder mehreren

Verbindungen mit einer Struktur vom Typ Alkylphenol in einer Gesamtmenge von 5 bis 500 ppm nach Gewicht, vorzugsweise 10 bis 200 ppm nach Gewicht, bevorzugter 15 bis 100 ppm nach Gewicht und besonders bevorzugt 20 bis 50 ppm nach Gewicht, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kraftstoffzusammensetzung eingesetzt werden.

- 5 4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kraftstoffzusammensetzung aus Kohlenwasserstoffkraftstoffen, Kraftstoffen, die nicht im Wesentlichen auch Kohlenwasserstoffen bestehen, und Mischungen davon ausgewählt ist.

- 10 5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das bzw. die Reinigungsadditive aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Aminen, Succinimiden, Alkenylsuccinimiden, Polyalkylaminen, Polyalkylpolyaminen, Polyetheraminen, quarternären Ammoniumsalzen, Triazolderivaten und Mannich-Basen und insbesondere aus Mannich-Basen, quarternären Ammoniumsalzen und Polyisobutyl-Mono- oder -Polyaminen und noch bevorzugter aus Mannich-Basen, die eine Polyisobutylengruppe tragen; Polyisobutyl-Mono- oder -Polyaminen; Polyisobutylsuccinimiden, die mit einer quarternären Ammoniumgruppe funktionalisiert sind; 15 Fettsäureamiden, die mit einer quarternären Ammoniumgruppe funktionalisiert sind, und deren Dimere wie Di-(alkylamido-propyl-quarternäres Ammonium)-Verbindungen; fettkettige Alkylamidoalkylbetaine und Mischungen dieser Verbindungen besteht.

- 20 6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis zwischen der gewichtsbezogenen Gesamtmenge an Verbindung(en) mit einer Struktur vom Alkylphenol-Typ einerseits und der gewichtsbezogenen Gesamtmenge an Reinigungsadditiv(en) andererseits von 1:60 bis 1:2, vorzugsweise von 1:20 bis 1:3, beträgt.

- 25 7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, um das Bilden von Ablagerungen in mindestens einem der inneren Teile eines fremdgezündeten Verbrennungsmotors zu begrenzen oder zu verhindern und/oder um bestehende Ablagerungen in mindestens einem der inneren Teile eines fremdgezündeten Verbrennungsmotors zu reduzieren.

- 30 8. Verwendung nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verbrennungsmotor ein fremdgezündeter Verbrennungsmotor mit Direkteinspritzung ist.

- 35 9. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verbrennungsmotor ein fremdgezündeter Verbrennungsmotor eines Hybridfahrzeugs ist.

- 40 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der sauber und/oder gereinigt gehaltene innere Teil des fremdgezündeten Verbrennungsmotors aus dem Einlasssystem des Motors, insbesondere den Einlassventilen, der Brennkammer und dem Kraftstoffeinspritzsystem, insbesondere den Einspritzdüsen eines indirekten Einspritzsystems oder den Einspritzdüsen eines direkten Einspritzsystems, und vorzugsweise aus den Einspritzdüsen eines direkten Einspritzsystems ausgewählt ist.

- 45 11. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kraftstoffzusammensetzung vor dem Verbrauch über einen Zeitraum von mindestens 3 Monaten, vorzugsweise über einen Zeitraum von mindestens 6 Monaten, gelagert wird.

- 50 12. Verfahren zum Aufrechterhalten der Sauberkeit und/oder Reinigung mindestens eines der inneren Teile eines fremdgezündeten Verbrennungsmotors, das Folgendes umfasst:

 a) Zugeben eines Additivs, das aus einer oder mehreren nicht stickstoffhaltigen Verbindungen mit einer Struktur vom Typ Alkylphenol wie in einem der Ansprüche 1 oder 2 definiert besteht, zu einer flüssigen Kraftstoffzusammensetzung, die aus Benzin ausgewählt ist, die ein oder mehrere Reinigungsadditive umfassen, das bzw. 55 die aus Mannich-Basen, die eine Polyisobutylengruppe tragen, Polyisobutylsuccinimiden, die mit einer quarternären Ammoniumgruppe funktionalisiert sind, Fettsäureamiden, die mit einer quarternären Ammoniumgruppe und deren Dimere funktionalisiert sind, fettkettigen Alkylamidoalkylbetainen und Mischungen dieser Verbindungen ausgewählt ist bzw. sind; dann
 b) Verbrennen der aus Schritt a) resultierenden Kraftstoffzusammensetzung im Verbrennungsmotor.

Claims

1. Use, for improving detergency properties of a liquid fuel composition selected from gasolines comprising one or more detergency additives, of an additive consisting of one or more non-nitrogen compound(s) having an alkyl phenol type structure selected from methyl-t-butyl phenols, dimethyl-t-butyl phenols, ethyl-t-butyl phenols, t-butyl phenols, di-t-butyl phenols, tri-t-butyl phenols, di-t-butyl-di-methyl phenols, 2,6-di-t-butyl-4-methyl phenol, 4,6-di-tert-butyl-2-methylphenol, t-butyl hydroquinone, 2,3,6-trimethyl phenol, 2,4,6-trimethyl phenol, 4,4'-methylene bis (2,6-di-t-butyl phenol), and mixtures thereof.
2. Use according to the preceding claim, **characterised in that** the compound(s) having an alkyl phenol type structure are selected from 2,6-di-t-butyl-4-methyl phenol (BHT), 4,6-di-tert-butyl-2-methyl phenol, t-butyl hydroquinone (TB-HQ), 2,6 and 2,4-di-t-butyl phenol, 2,4-dimethyl-6-t-butyl phenol, 2,4,6-tri-t-butyl phenol, 2,3,6-trimethyl phenol, 2,4,6-trimethyl phenol, 4,4'-methylene bis (2,6-di-t-butyl phenol), and mixtures thereof, preferably from 2,6-di-t-butyl-4-methyl phenol (BHT), 2,4-dimethyl-6-t-butyl phenol, methyl-tert-butyl phenol, 2,6- and 2,4-di-t-butyl phenol, 2,4,6-tri-t-butyl phenol, and mixtures thereof.
3. Use according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the compound(s) having an alkyl phenol type structure is/are used in a total content ranging from 5 to 500 ppm by weight, preferably from 10 to 200 ppm by weight, more preferably from 15 to 100 ppm by weight and still more preferably from 20 to 50 ppm by weight, relative to the total weight of the fuel composition.
4. Use according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the fuel composition is selected from hydrocarbon fuels, non-essentially hydrocarbon fuels, and mixtures thereof.
5. Use according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the detergency additive(s) is/are selected from the group consisting of amines, succinimides, alkenyl succinimides, polyalkylamines, polyalkyl polyamines, polyetheramines, quaternary ammonium salts, triazole derivatives, and Mannich bases, and more preferably from Mannich bases, quaternary ammonium salts, and polyisobutylene mono- or poly-amines and even more preferably from: Mannich bases bearing a polyisobutylene group; polyisobutylene mono- or polyamines; polyisobutylene succinimides functionalised with a quaternary ammonium group; fatty acid amides functionalised with a quaternary ammonium group and their dimers such as di-(quaternary alkylamido propyl ammonium) compounds; fatty chain alkylamidoalkyl betaines; and mixtures of these compounds.
6. Use according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the ratio of the total content by weight of compound(s) having an alkyl phenol type structure on the one hand to the total content by weight of detergent additive (s) on the other hand ranges from 1:60 to 1:2, preferably from 1:20 to 1:3.
7. Use according to any one of the preceding claims, for limiting or avoiding formation of deposits in at least one of the internal parts of a spark-ignition internal combustion engine and/or for reducing existing deposits in at least one of the internal parts of a spark-ignition internal combustion engine.
8. Use according to the preceding claim, **characterised in that** the internal combustion engine is a direct injection spark ignition engine.
9. Use according to any one of claims 7 and 8, **characterised in that** the internal combustion engine is a spark-ignition engine of a hybrid vehicle.
10. Use according to one of claims 7 to 9, **characterised in that** the internal part of the spark ignition engine kept clean and/or cleaned up is selected from the engine intake system, in particular the intake valves, the combustion chamber, and the fuel injection system, in particular injectors of an indirect injection system or injectors of a direct injection system, and preferably from injectors of a direct injection system.
11. Use according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the fuel composition is stored for a period of time of at least 3 months, preferably a period of time of at least 6 months, before being consumed.
12. A method for keeping clean and/or cleaning-up at least one of the internal parts of a spark ignition internal combustion engine comprising:

a) adding, to a liquid fuel composition selected from gasolines comprising one or more detergency additives selected from Mannich bases carrying a polyisobutylene group, polyisobutylene succinimides functionalised with a quaternary ammonium group, fatty acid amides functionalised with a quaternary ammonium group and their dimers, fattychain alkylamidoalkyl betaines, and mixtures of these compounds,
5 an additive consisting of one or several non-nitrogen compound(s) having a structure of the alkyl phenol type as defined in any of claims 1 or 2; and then
b) combusting the fuel composition resulting from step a) in the internal combustion engine.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 4171959 A [0003] [0068]
- WO 2006135881 A [0003] [0068]
- US 2016160143 A [0003]
- EP 18306589 [0067]
- EP 0938535 A [0068]
- US 20120010112 A [0068]
- WO 2012004300 A [0068]
- FR 1761700 [0069]
- WO 2015124584 A [0070]
- EP 680506 A [0076]
- EP 860494 A [0076]
- WO 9804656 A [0076]
- EP 915944 A [0076]
- FR 2772783 [0076]
- FR 2772784 [0076]
- US 20130104826 A [0092]

Littérature non-brevet citée dans la description

- *CHEMICAL ABSTRACTS*, 1 18-82-1 [0035]
- Evaluating Injector Fouling in Direct Injection Spark Ignition Engines. **MATHIEU ARONDEL ; PHILIPPE CHINA ; JULIEN GUEIT**. Conventional and future energy for automobiles ; 10th international colloquium. Technische Akademie Esslingen par Techn. Akad. Esslingen, 20 Janvier 2015, 375-386 [0092]