



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 938 535 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
06.03.2002 Bulletin 2002/10

(51) Int Cl.7: **C10L 1/22**, C10L 10/00,
C10L 10/04

(21) Numéro de dépôt: **97919109.5**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR97/01634

(22) Date de dépôt: **17.09.1997**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 98/12283 (26.03.1998 Gazette 1998/12)

(54) **ADDITIF DETERGENT ET ANTI-CORROSION POUR CARBURANTS ET COMPOSITION DE CARBURANTS**

KORROSIONSSCHUTZ - UND REINIGUNGSZUSATZ FÜR TREIBSTOFFE, UND
TREIBSTOFFEZUSAMMENSETZUNG

DETERGENT AND ANTI-CORROSIVE ADDITIVE FOR FUELS AND FUEL COMPOSITION

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI NL PT
SE**

(74) Mandataire: **Cabinet Hirsch**
34, Rue de Bassano
75008 Paris (FR)

(30) Priorité: **18.09.1996 FR 9611388**

(56) Documents cités:
EP-A- 0 388 991 **DE-A- 1 745 812**
FR-A- 1 430 487 **FR-A- 2 044 305**
GB-A- 684 640 **US-A- 3 185 704**
US-A- 3 445 386 **US-A- 3 630 902**
US-A- 4 501 597 **US-A- 5 034 018**
US-A- 5 171 421

(43) Date de publication de la demande:
01.09.1999 Bulletin 1999/35

(73) Titulaire: **Société Anonyme dite : ELF ANTAR
FRANCE**
92400 Courbevoie (FR)

Remarques:

Le dossier contient des informations techniques
présentées postérieurement au dépôt de la
demande et ne figurant pas dans le présent
fascicule.

(72) Inventeurs:
• **GERMANAUD, Laurent**
Valencin le Fayet F-38540 Heyriaux (FR)
• **RAOULT, Guy**
F-69390 Millery (FR)
• **EBER, Danièle**
F-69005 Lyon (FR)

EP 0 938 535 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un additif bifonctionnel aux fonctions détergente et anti-corrosion qui, ajouté aux carburants moteurs, réduit considérablement les problèmes liés à la corrosion de certaines parties du moteur et à la formation de dépôts.

[0002] En effet, l'utilisation de carburants conventionnels sans additifs détergent et anti-corrosion favorise l'accumulation de dépôts dans le système d'admission, notamment au niveau des injecteurs qui s'encrassent, voire dans la chambre de combustion, consécutif à la présence de composés aromatiques polaires et de traces de lubrifiants.

[0003] L'accumulation de dépôts détériore la qualité de vaporisation du carburant ce qui provoque une augmentation de la consommation, un accroissement des émissions de composés polluants et de fumées, notablement plus importantes au cours de l'accélération, et enfin une augmentation non négligeable du bruit.

[0004] Pour remédier à ce problème de l'encrassement du moteur, il est possible de nettoyer périodiquement les organes encrassés et particulièrement les injecteurs, mais, à la longue, ce procédé devient très onéreux.

[0005] Un autre procédé pour réduire l'encrassement par dépôts dans les moteurs et en particulier sur les injecteurs, est d'introduire dans le carburant des additifs de type détergent dont le rôle est de s'absorber sur les surfaces métalliques pour prévenir la formation de dépôts (effet préventif) et/ou d'éliminer les dépôts déjà formés en restaurant la propreté des injecteurs (effet curatif). Ainsi, parmi les additifs utilisés dans les carburants, et même dans les lubrifiants, on connaît plus particulièrement les produits issus de la condensation des anhydrides polyalcénylsucciniques sur des polyamines telles que la tétraéthylène-pentamine, décrits dans le brevet US 3.172.892. Si ces additifs donnent de bons résultats pour limiter la formation des dépôts sur des injecteurs neufs, ils demeurent cependant peu efficaces pour nettoyer des injecteurs déjà encrassés.

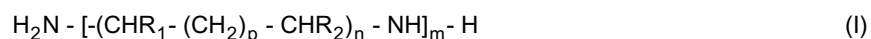
[0006] D'autres additifs détergents, décrits dans le brevet EP 613.938, sont constitués de diamides succiniques substituées par des polyalkylènes, de préférence des polyisobutènes comprenant de 35 à 300 atomes de carbone, la diamide résultant de la condensation d'une amine secondaire de type N-alkylpipérazine sur soit un acide succinique substitué, soit un anhydride, soit un ester ou une monoamide dérivée ; ces additifs sont de préférence utilisés dans les carburants type essence.

[0007] En outre, de tels composés sont connus pour leurs propriétés dispersantes dans les lubrifiants comme le décrit le brevet EP 72.645.

[0008] Cependant, si ces composés sont bons détergents, ils n'empêchent pas totalement la formation de dépôt et ont un effet curatif limité, voire nul. Ainsi, la présente invention vise un additif bifonctionnel aux propriétés détergentes et anti-corrosion, compatible avec les autres additifs usuellement introduits dans les carburants, en particulier les gazoles, permettant de réduire et même d'empêcher la formation des dépôts au niveau des injecteurs tout en limitant les phénomènes de corrosion et en maintenant une bonne dispersion.

[0009] Dans le brevet US 5.034.018, sont décrits des additifs carburants visant à limiter l'encrassement au niveau des injecteurs d'un moteur à combustion interne obtenus à partir de composés amido-amines comprenant des extrémités NH₂ libres sur lesquelles ont fait réagir des composés mono et dicarboxyliques de façon à préparer des amid-imides.

[0010] La présente invention a pour objet un additif bifonctionnel, pour carburants moteur, notamment les carburants de type gazole, aux propriétés détergentes et dispersantes comprenant des fonctions amides ou imides résultant de la condensation d'un composé C constitué d'une polyamine primaire avec un composé A constitué par au moins un composé polyalcényl carboxylique, diacide ou anhydride et un composé B constitué par au moins un composé carboxylique, monoacide ou anhydride, linéaire ou ramifié, le dit additif étant caractérisé en ce qu'il est obtenu en faisant réagir un composé C de formule générale (I) ci-après :



dans laquelle R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un groupement hydrocarboné comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, n est un nombre entier variant de 1 à 3, m est un nombre entier variant de 1 à 10, et p est un nombre entier égal à 0 ou 1, sur un mélange des deux composés A et B contenu dans un solvant organique de point d'ébullition compris entre 65 et 250 °C, le composé A, un composé polyalcényl carboxylique comprenant de 2 à 20 atomes de carbone par groupement alcényl linéaire ou ramifié et ayant une masse moléculaire moyenne variant de 200 à 3000, et le composé B étant choisi dans le groupe constitué par l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'anhydride maléique et l'anhydride succinique.

[0011] Selon l'invention, les composés A, B et C sont utilisés dans des rapports molaires A/B/C correspondant de préférence à 1/ (0,1 à 1)/ (1 à 3) et sont nécessairement différents de 1/1/1. En effet, il y a toujours un excès de polyamine dans la composition choisie ce qui conduit à laisser libres un certain nombre de terminaisons NH₂ de la

polyamine C. De préférence, le rapport molaire C/A varie de 1.3 à 2.0 et le rapport molaire B/A varie de 0.1 à 0.8.

[0012] Comparé aux additifs connus, la combinaison de composés mono et dicarboxyliques en plus d'une polyamine, favorise la détergence et l'effet anti-corrosion des additifs selon l'invention. Il correspond à un effet synergique de la combinaison de ces trois composants entre eux.

[0013] La masse molaire moyenne des composés polyalcényl carboxyliques selon la présente invention varie de préférence de 200 à 2000 et le plus souvent de 200 à 1500. Ces composés sont bien connus de l'art antérieur ; ils sont notamment obtenus par réaction d'au moins une α -oléfine ou d'au moins un hydrocarbure chloré, l'un et l'autre linéaire ou ramifié, sur l'acide ou l'anhydride maléique. Cette oléfine ou cet hydrocarbure chloré comprend de 10 à 150 atomes de carbone en général, de préférence 15 à 80 atomes de carbone et le plus souvent de 20 à 75 atomes de carbone dans leur molécule. L'oléfine peut être également un oligomère, tel qu'un dimère, un trimère ou un tétramère ou encore un polymère d'une oléfine inférieure comprenant de 2 à 10 atomes de carbone telle que l'éthylène, le propylène, le n-butène, l'isobutène, le n-hexène, le n-octène-1, le méthyl-2-heptène-1 et le propyl-2-propyl-5-héxène-1. On ne sortirait pas du cadre de l'invention si on mélangeait plusieurs oléfines ou plusieurs hydrocarbures chlorés.

[0014] Dans un mode préféré de l'invention, les composés polyalcényl carboxyliques sont choisis parmi les dérivés acides et anhydrides polyalcényl succiniques, l'indice d'anhydride variant de 0,5 à 1.2 milli-équivalents de potasse par gramme de produit.

[0015] Parmi les anhydrides succiniques, les anhydrides préférés sont l'anhydride n-octadécényl succinique, l'anhydride dodécényl succinique et les anhydrides polyisobutényl succiniques et tous les anhydrides succiniques de masse moléculaire moyenne en poids variant de 200 à 1500.

[0016] Dans un mode préféré de l'invention, le composé B est choisi de préférence dans le groupe constitué par l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'anhydride maléique, l'anhydride succinique, l'acide malonique, l'acide fumarique et l'acide adipique.

[0017] Parmi les polyamines primaires selon la formule (I), on préfère les polyamines du groupe constitué par la diéthylène triamine, la dipropylène triamine, la triéthylène tétramine, la tétraéthylène pentamine et leurs dérivés substitués.

[0018] Le mélange de ces composés A, B et C peut se faire indifféremment dans cet ordre ou dans un ordre différent. Cependant, dans un mode préféré, on ajoute le produit C, c'est-à-dire la polyamine primaire de formule (I) sur le mélange des produits A et B, c'est-à-dire le mélange d'hydrocarbures carboxyliques. On opère habituellement en introduisant de façon progressive la polyamine C à une solution dans un solvant organique de ce mélange d'hydrocarbures carboxyliques à température ordinaire, puis la température est montée habituellement entre 65 et 250 °C et de préférence entre 80 et 200 °C. Le solvant organique nécessaire à la solubilisation est choisi pour son point d'ébullition compris entre 65 et 250 °C et sa capacité à éliminer l'eau formée par condensation de la polyamine sur le mélange A+B, par distillation azeotropique du mélange eau/solvant. Le solvant est de préférence choisi dans le groupe constitué par le benzène, le toluène, les xylènes, l'éthylbenzène et les coupes commerciales d'hydrocarbures, par exemple ceux distillant de 190 à 209 °C et contenant 99% en poids de composés aromatiques. Bien entendu, on ne sortirait pas du cadre de l'invention, si on utilisait un mélange de solvants, notamment un mélange de xylènes, ou encore un mélange xylène/alcool, en particulier l'éthyl-2-hexanol pour d'une part, faciliter l'homogénéité du milieu et, d'autre part, favoriser la cinétique de la réaction. Après la fin de l'addition de la polyamine primaire C, on maintient le chauffage sous reflux jusqu'à l'élimination complète de l'eau contenue, habituellement pendant de 0,5 à 7 heures, de préférence de 1 à 5 heures.

[0019] Un deuxième objet de l'invention est un carburant constitué pour une majeure partie par un distillat moyen issu d'une coupe de distillation directe de pétrole brut compris entre 150 et 400°C ou tout autre carburant d'indice de cétane supérieur ou égal à 30, et pour une partie mineure par le ou les additif(s) bifonctionnel(s) détergent(s) et anti-corrosion selon le premier objet de l'invention.

[0020] Dans un mode préféré de ce carburant, la concentration en additif(s) détergent et anti-corrosion est supérieure à 50 ppm, de préférence variant de 60 à 600 ppm.

[0021] Selon la présente invention, on peut ajouter au dit carburant au moins un additif du groupe des additifs d'onctuosité, des additifs améliorant l'indice de cétane, des additifs désémulsifiants et des additifs modificateurs d'odeur.

[0022] Les exemples ci-après visent à illustrer l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE I

[0023] Le présent exemple décrit la préparation de plusieurs échantillons d'additifs bifonctionnels détergents et anti-corrosion selon l'invention.

[0024] Ces échantillons selon l'invention sont référencés X_i et les exemples comparatifs C_{1, i} correspondant à une numérotation permettant de les différencier.

[0025] La composition de ces échantillons est donné dans le tableau I ci-après :

TABLEAU I

Echantillon	A		B		C		C/A	B/A	C/B 4
	Nature	a (moles)	Nature	b (moles)	nature	c (moles)			
X ₁	A ₁	0.03	AMA	0.01	TEPA	0.04	1.33	0.33	4
X ₂	A ₁	0.03	AS	0.01	TEPA	0.04	1.33	0.33	4
X ₃	A ₂	0.03	AMA	0.01	TEPA	0.04	1.33	0.33	4
X ₄	A ₁	0.03	AMA	0.01	TEPA	0.042	1.4	0.33	4.2
X ₅	A ₁	0.03	AMA	0.01	TEPA	0.05	1.6	0.33	5
X ₅	A ₁	0.03	AMA	0.02	TEPA	0.048	1.6	0.60	5.8
X ₇	A ₁	0.03	AMA	0.01	TEPA	0.054	1.8	0.33	5.4
X ₈	A ₁	0.03	AS	0.01	TEPA	0.06	2	0.33	6
X ₉	A ₁	0.03	AS	0.015	TEPA	0.79	2.4	0.45	7.9
X ₁₀	A ₁	0.03	AMA	0.025	TEPA	0.04	1.3	0.8	1.6
C ₁	A ₁	0.03			TEPA	0.03	1		
C ₂			AMA	0.1	TEPA	0.1		1	
C ₃	A ₁	0.03	AMA	0.03	TEPA	0.03	1	1	1

A₁= anhydride polyisobuténylsuccinique de masse moléculaire moyenne 950 et d'indice d'anhydride égal à 0,7 milli-équivalent de potasse par gramme
A₂= anhydride polyisobuténylsuccinique de masse moléculaire moyenne 950 et d'indice d'anhydride égal à 0,8 milli-équivalent de potasse par gramme, commercialisé sous la référence ADX 104 par la société ADIBIS.
AMA= acide méthacrylique
AS= anhydride succinique
TEPA= tétraéthylène pentamine

[0026] Les échantillons X₁ rassemblés dans ce tableau I sont obtenus selon la procédure suivante.

[0027] On introduit successivement dans un ballon tétracol de 250 ml, a moles d'anhydride polyisobuténylsuccinique A, b moles du composé B, 25 ml d'éthyl-2-hexanol et 25 ml de xylène. Le mélange est agité et chauffé à 100°C jusqu'à obtenir un milieu homogène, puis on ajoute en 5 minutes environ c moles de tétraéthylènepentamine ou TEPA, C. L'ensemble est maintenu à la même température sous reflux pendant trois à quatre heures jusqu'à l'obtention d'un volume constant d'eau extraite (1,05 ml). Les produits obtenus présentent deux bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques des fonctions imides à 1700 cm⁻¹ et des fonctions amides à 1670 cm⁻¹.

[0028] Pour les exemples comparatifs C₁, C₂ et C₃, on opère comme précédemment pour les échantillons X_i, mais en modifiant les proportions en composés A, B et C. Par spectroscopie infra-rouge, on observe des bandes caractéristiques d'absorption des imides à 1700cm⁻¹ (intense) et des amides à 1670cm⁻¹ (faible).

EXEMPLE II

[0029] Le présent exemple vise à souligner l'amélioration des propriétés détergentes des échantillons selon l'invention selon les concentrations relatives en A, B et C, après addition dans un carburant gazole. Il vise également à souligner l'effet de synergie du à la combinaison selon l'invention.

[0030] Le gazole utilisé est un gazole moteur dont les caractéristiques principales sont :

- densité à 15 °C = 0,836 Kg/l
- point initial de distillation = 174°C
- point final de distillation = 366°C
- indice de cétane = 53
- teneur en soufre = 0,24 % poids.

EP 0 938 535 B1

[0031] Les essais ont été réalisés sur le gazole moteur seul ou additivé avec l'un des additifs X_i selon l'invention ou les détergents comparatifs C_i , à une concentration en poids de matière active de 175 ppm.

[0032] Ces essais consistent à suivre la procédure d'essai moteur telle que décrite dans la littérature publiée par la SAE (Society for Automotive Engineers) sous la référence SAE # 922184 de 1992. Ils sont réalisés sur un ensemble de deux groupes électrogènes Kubota Z 600 B entraînés par des moteurs Diesel bicylindres de 570 cm³ à 4 temps et à injection indirecte.

[0033] Chaque essai est mené pendant une durée de 6 heures dans les conditions suivantes :

- régime moteur : 3000 t/mn
- charge : 2/3 de la charge maximale.

[0034] Au début de chaque essai, les moteurs sont équipés d'injecteurs neufs dont les débits ont été mesurés préalablement à leur installation, à différentes levées d'aiguille des injecteurs. A la fin de chaque essai, les injecteurs sont démontés, et leurs débits sont mesurés pour les mêmes levées d'aiguille. L'efficacité des additifs détergents testés est comparée à partir de leur pourcentage de débit résiduel (%dr) calculé par la formule ci-après.

$$\% \text{ Débit résiduel} = \frac{\text{Débit moyen des injecteurs fin d'essai}}{\text{Débit moyen des injecteurs neufs}} \times 100$$

[0035] Le tableau II ci-après rassemble les résultats obtenus.

TABLEAU II

Levée d'aiguille(mm)	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
Gazole seul	10	14	23	31	40	54
gazole + X_1	48	53	62	73	83	88
gazole + X_2	50	59	78	87	92	93
gazole + X_3	77	80	89	92	93	93
gazole + X_4	54	60	70	80	86	91
gazole + X_5	64	74	82	89	93	95
gazole + X_6	67	78	83	88	91	92
gazole + X_7	79	85	92	94	95	95
gazole + X_8	68	78	91	95	95	95
gazole + X_9	30	34	45	56	65	69
gazole + X_{10}	35	39	49	57	68	72
gazole + C_1	34	38	48	58	67	73
gazole + C_2	0	0	0	0	0	0
gazole + C_3	18	22	33	42	54	65

[0036] Comme le montre le tableau I, les additifs selon l'invention donnent des débits résiduels bien supérieurs à ceux du gazole seul et du gazole additivé par des additifs détergents comparatifs.

EXEMPLE III

[0037] Le présent exemple vise à démontrer l'efficacité des additifs selon l'invention pour le nettoyage des injecteurs déjà encrassés (effet curatif) comparé aux additifs C selon la procédure décrite dans l'exemple II. Préalablement à chaque essai, les injecteurs sont pré-encrassés avec un gazole sans additif pendant 6 heures selon la procédure décrite dans l'exemple II.

[0038] Les débits résiduels après la phase d'encrassement avec le gazole seul sont ceux indiqués dans la ligne 1 du tableau II.

[0039] L'efficacité des additifs à nettoyer les injecteurs déjà encrassés est calculée d'après la formule suivante :

EP 0 938 535 B1

$$\% \text{ efficacité} = \frac{\text{Débit moyen des injecteurs fin d'essai}}{\text{Débit moyen des injecteurs encrassés (débit d'essai)}} \times 100$$

TABLEAU III

Levée d'aiguille(mm)	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
gazole + X ₁	230	190	174	158	120
gazole + X ₂	243	210	180	170	135
gazole + X ₃	260	217	198	172	135
gazole + C ₁	164	139	132	135	115
gazole + C ₃	207	165	158	145	120

[0040] Les résultats d'efficacité des additifs au regard du nettoyage des injecteurs encrassés, rassemblés dans le tableau III sont donnés pour chaque levée d'aiguille ; ils montrent encore la supériorité des additifs selon l'invention.

EXEMPLE IV

[0041] Le présent exemple vise à montrer la supériorité des additifs selon la présente invention par rapport aux additifs C comparatifs.

[0042] Les essais de corrosion consistent à déterminer l'effet anti-corrosif des additifs dans le gazole sur des échantillons d'acier ordinaire poli en présence d'eau de mer synthétique selon la norme ASTM D665, pendant une durée de 24 heures à la température de 60°C. Ils sont exprimés en % de surface corrodée.

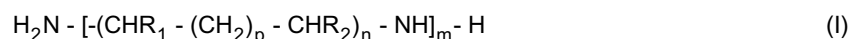
TABLEAU IV

Carburant	% de surface corrodée
Gazole seul	100
Gazole + X ₁	10
Gazole + X ₂	10
Gazole + X ₃	5
Gazole + X ₄	5
Gazole + C ₁	25
Gazole + C ₂	60
Gazole + C ₃	20

[0043] Comme le montre les résultats du tableau IV, les additifs selon l'invention ont d'excellentes propriétés anti-corrosion, supérieures à celles des produits connus.

Revendications

1. Additif détergent et anti-corrosion pour carburants moteurs, notamment les carburants de type gazole, comprenant des fonctions amides ou imides résultant de la condensation d'un composé C constitué d'une polyamine primaire avec un composé A constitué par au moins un composé polyalcényl carboxylique, diacide ou anhydride et un composé B constitué par au moins un composé carboxylique, monoacide ou anhydride, linéaire ou ramifié, le dit additif étant **caractérisé en ce qu'il** est obtenu en faisant réagir un composé C de formule générale (I) ci-après :



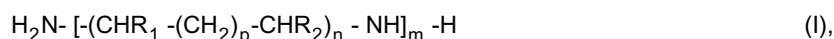
dans laquelle R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un groupement hydrocarboné comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, n est un nombre entier variant de 1 à 3, m est un nombre entier variant de 1 à 10, et p est un nombre entier égal à 0 ou 1, sur un mélange des deux composés A et B contenu dans un solvant organique de point d'ébullition compris entre 65 et 250 °C, le composé A, un composé polyalcényl carboxylique

comprenant de 2 à 20 atomes de carbone par groupement alcényl linéaire ou ramifié et ayant une masse moléculaire moyenne variant de 200 à 3000, et le composé B étant choisi dans le groupe constitué par l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'anhydride maléique et l'anhydride succinique, les rapports molaires de A, B et C soit A/B/C correspondant à 1/(0,1 à 1)/(1 à 3), A/B/C ne pouvant jamais être 1/1/1, le rapport molaire C/A variant de 1.3 à 2.0, et le rapport molaire B/A variant de 0.1 à 0.8.

2. Additif selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** la masse molaire moyenne des composés A polyalcényl carboxyliques varie de 200 à 2000 et, de préférence, de 200 à 1500.
3. Additif selon les revendications 1 et 2 **caractérisé en ce que** les composés polyalcényl carboxyliques sont choisis parmi les dérivés acides et anhydrides polyalcényl succiniques, d'indice d'anhydride variant de 0,5 à 1,2 milli-équivalent de potasse par gramme de composé.
4. Additif selon l'une des revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** les anhydrides succiniques sont choisis dans le groupe constitué par l'anhydride n-octadécényl succinique, l'anhydride dodécényl succinique et les anhydrides polyisobutényl succiniques, et tous les anhydrides succiniques de masse moléculaire moyenne en poids variant de 200 à 1500.
5. Additif selon l'une des revendications 1 à 4 **caractérisé en ce que** les polyamines primaires sont des polyamines du groupe constitué par la diéthylène triamine, la dipropylène triamine, la triéthylène tétramine, la tétraéthylène pentamine et leurs dérivés substitués.
6. Carburant comprenant une majeure partie d'au moins un distillat moyen issu d'une coupe de distillation directe de pétrole brut compris entre 150 et 400°C ou tout autre carburant d'indice de cétane supérieur ou égal à 30, et une partie mineure d'au moins un additif selon l'une des revendications 1 à 5.
7. Carburant selon la revendication 6 **caractérisé en ce qu'il** contient au moins 50 ppm, et de préférence de 60 à 600 ppm du ou des additifs détergents et anti-corrosion.

Patentansprüche

1. Reinigungs- und Korrosionsschutzzusatz für Motorkraftstoffe, insbesondere Kraftstoffe der Sorte Gasöl, die Amidfunktionen oder Imidfunktionen enthalten, die resultieren aus der Kondensation einer Verbindung C, die aus einem primären Polyamin besteht, mit einer Verbindung A, die aus mindestens einer Polyalkenylcarboxyl-, disäure- oder -anhydridverbindung besteht, und einer Verbindung B, die aus mindestens einer Carboxyl-, Monosäuren- oder Anhydridverbindung, linear oder verzweigt, besteht, wobei der Zusatz **dadurch gekennzeichnet ist, dass** er erhalten wird, indem man eine Verbindung C der allgemeinen, nachfolgenden Formel (I)



in der R_1 und R_2 , identisch oder unterschiedlich, Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe darstellen, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, n eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 ist, m eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 ist, und p eine ganze Zahl gleich 0 oder 1 ist, mit einer Mischung der zwei Verbindungen A und B reagieren lässt, die in einem organischen Lösemittel mit Siedepunkt zwischen 65 und 250°C enthalten sind, wobei die Verbindung A, eine Polyalkenylcarboxylverbindung, 2 bis 20 Kohlenstoffatome pro linearer oder verzweigter Alkenylgruppe umfasst und eine mittlere molare Masse zwischen 200 bis 3000 hat, und die Verbindung B aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Methacrylsäure, Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid besteht, die Molverhältnisse von A, B und C sind, A/B/C entsprechend, 1/(0,1 bis 1/(1 bis 3)), A/B/C nie 1/1/1 sein kann, das Molverhältnis C/A zwischen 1,3 bis 2,0 variiert und das Molverhältnis B/A zwischen 0,1 bis 0,8 variiert.

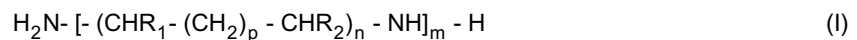
2. Zusatz gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere molare Masse der Polyalkenylcarboxylverbindungen A zwischen 200 und 2000 und vorzugsweise zwischen 200 und 1500 variiert.
3. Zusatz gemäß Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyalkenylcarboxylverbindungen aus Säurederivaten und Polyalkenylbersteinsäureanhydriden mit einer Anhydridanzahl zwischen 0,5 bis 1,2 Milliäqui-

valenten Kalium pro Gramm Verbindung ausgewählt werden.

4. Zusatz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bernsteinsäureanhydride aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus n-Oktadekenylbernsteinsäureanhydrid, Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid und Polyisobutenylbernsteinsäureanhydriden besteht und alle Bernsteinsäureanhydride gewichtsmittlere molare Massen haben, die zwischen 200 und 1500 variieren.
5. Zusatz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die primären Polyamine Polyamine einer Gruppe sind, die aus Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramine, Tetraethylenpentamin und deren substituierten Derivaten besteht.
6. Kraftstoff, der einen Großteil von mindestens einem mittleren Destillat, das aus einer Fraktion einer direkten Destillation von Rohöl zwischen 150 und 400°C umfassend stammt, oder jedem anderen Treibstoff mit einer Cetanzahl, die größer oder gleich 30 ist, und einen kleineren Teil mindestens eines Zusatzes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.
7. Kraftstoff gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** er mindestens 50 ppm und vorzugsweise 60 bis 600 ppm des oder der Reinigungs- und Korrosionsschutzzusatzes (-zusätze) enthält.

Claims

1. Detergent and corrosion-inhibiting additive for engine fuels, in particular fuels of diesel type, comprising amide or imide functional groups resulting from the condensation of a compound C, composed of a primary polyamine, with a compound A, composed of at least one polyalkenylcarboxylic diacid or anhydride compound, and a compound B, composed of at least one linear or branched carboxylic monoacid or anhydride compound, the said additive being **characterized in that** it is obtained by reacting compound C of general formula (I) below:



in which R₁ and R₂, which are identical or different, represent hydrogen or a hydrocarbon group comprising from 1 to 4 carbon atoms, n is an integer varying from 1 to 3, m is an integer varying from 1 to 10 and p is an integer equal to 0 or 1, on a mixture of two compounds A and B contained in an organic solvent with a boiling point comprised between 65 and 250°C, compound A being a carboxylic polyalkenyl compound comprising from 2 to 20 carbon atoms per linear or branched alkenyl group and having a mean molecular weight varying from 200 to 3000, and the compound B being selected from the group consisting of methacrylic acid, acrylic acid, maleic hydride and succinic anhydride, the molar ratios of A, B and C being such that A/B/C corresponds to 1/(0.1 to 1)/(1 to 3), it never being possible for A/B/C to be 1/1/1, the molar ratio C/A varying from 1.3 to 2.0, and the molar ratio B/A varying from 0.1 to 0.8.

2. Additive according to Claim 1, **characterized in that** the average molar mass of the polyalkenylcarboxylic compounds A varies from 200 to 2,000 and preferably from 200 to 1,500.
3. Additive according to one of Claims 1 to 2, **characterized in that** the polyalkenylcarboxylic compounds are chosen from polyalkenylsuccinic acid and anhydride derivatives with an anhydride number varying from 0.5 to 1.2 milliequivalents of potassium hydroxide per gram of compound.
4. Additive according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the succinic anhydrides are chosen from the group composed of n-octadecenylnsuccinic anhydride, dodecenylnsuccinic anhydride and polyisobutenylsuccinic anhydrides, and any succinic anhydride with a weight-average molecular mass varying from 200 to 1,500.
5. Additive according to one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the primary polyamines are polyamines from the group composed of diethylenetriamine, dipropylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine and their substituted derivatives.
6. Fuel mostly comprising at least one middle distillate resulting from a crude oil direct distillation cut of between 150

EP 0 938 535 B1

and 400°C or any other fuel with a cetane number higher than or equal to 30 and comprising, to a minor extent, at least one additive according to one of Claims 1 to 5.

7. Fuel according to Claim 6, **characterized in that** it contains at least 50 ppm, and preferably from 60 to 600 ppm, of the detergent and corrosion-inhibiting additive or additives.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55