

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 08.08.91.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS — FR et ELF
FRANCE — FR.

⑦② Inventeur(s) : Mulard Philippe, Raoult Guy, Denis
Jacques et Bregent Roger.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 12.02.93 Bulletin 93/06.

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

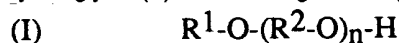
⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire :

⑤④ Composition d'additifs pour carburants comprenant des produits à fonctions ester.

⑤⑦ Composition d'additifs pour carburants moteur comprenant les produits résultant de la réaction d'au moins un composé dicarboxylique (A), dont les fonctions carboxyliques sont séparées par au plus 6 atomes de carbone et de préférence par au plus 4 atomes de carbone, ou de l'un de leurs dérivés, sur au moins un monoéther de glycol ou de polyoxyalkylèneglycol (B) de formule générale (I):

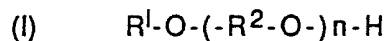


dans laquelle R¹ représente un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 30 atomes de carbone R² représente un groupe hydrocarboné divalent ayant de 2 à 6 atomes de carbone et n est un nombre de 1 à 50. Son utilisation comme additif anti-corrosion et/ou anti-ORI et/ou antiparticules dans les carburants comprenant des hydrocarbures.



La présente invention concerne la préparation et l'utilisation dans les carburants pour moteurs de compositions obtenues par réaction entre des diacides et des monoéthers de polyoxyalkylèneglycols répondant à la formule générale :

5



dans laquelle R^2 représente un radical hydrocarboné divalent comprenant de 2 à 6 atomes de carbone; n représente un nombre de 1 à 60 et R^I représente un
10 groupe hydrocarboné ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence un radical alkyle, aryle, alkaryle, ou aralkyle possédant de 1 à 25 atomes de carbone.

L'utilisation de carburants conventionnels conduit très souvent à l'encrassement des différentes parties du moteur par suite de la vaporisation et de la combustion
15 incomplètes du carburant dans le système d'admission et dans les chambres de combustion et également assez souvent par suite de la présence de traces de lubrifiants.

En particulier, dans le cas des moteurs à allumage commandé, la formation et
20 l'accumulation de dépôts dans les chambres de combustion perturbent les conditions de fonctionnement normales du moteur.

Ces dépôts modifient significativement les échanges thermiques entre les chambres de combustion et le système de refroidissement du moteur en formant
25 une couche à caractère isolant.

Il s'ensuit une augmentation de la température dans les chambres à laquelle le mélange gazeux admis est soumis. L'auto-inflammation de ces gaz est alors favorisée, ce qui provoque l'apparition du phénomène bien connu de cliquetis du
30 moteur.

Par ailleurs, l'accumulation de ces dépôts dans les chambres de combustion peut aboutir à une réduction du volume de la zone de combustion qui se traduit alors par une augmentation du taux de compression du moteur. Ce phénomène favorise

également l'apparition du cliquetis. Par ailleurs les dépôts qui se forment dans les diverses parties du moteur en contact avec le carburant peuvent absorber partiellement une partie de ce carburant contribuant ainsi à une modification du mélange comburant-combustible avec une phase d'appauvrissement en
5 combustible lors de l'absorption et une phase d'enrichissement dans le cas d'une désorption de ce carburant. La modification de la richesse du mélange carburant-air ne permet plus au moteur de travailler dans des conditions optimales.

L'encrassement des chambres de combustion se produit de façon progressive lors
10 du fonctionnement du moteur. Ce dernier est caractérisé par son exigence en octane qui correspond au niveau minimum d'indice d'octane du carburant nécessaire au moteur afin de fonctionner sans cliquetis. Lorsque la valeur de l'exigence en octane du moteur excède, notamment par suite de l'encrassement des chambres de combustion, la valeur de l'indice d'octane du carburant utilisé
15 pour alimenter ce moteur, on observe le phénomène de cliquetis. L'augmentation d'exigence en octane du moteur constitue classiquement, pour l'homme de l'art, le phénomène d'ORI d'après l'abréviation anglo-saxonne de "Octane Requirement Increase".

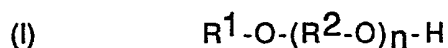
20 Afin d'éviter l'apparition du cliquetis et ses conséquences néfastes sur le moteur telles que fatigue et usure accrues des parties vitales, il est possible de remédier à une trop forte exigence en octane du moteur en utilisant, sous réserve de disponibilité et à un coût économique élevé, un carburant ayant un indice d'octane supérieur à celui utilisé préalablement. On peut également procéder, de
25 façon périodique, à un nettoyage des chambres de combustion afin d'éliminer les dépôts formés et réduire l'exigence en octane du moteur. Cette opération est toutefois longue et très coûteuse.

De très nombreux documents de brevets décrivent des additifs utilisables
30 notamment dans les carburants moteurs. Le brevet belge BE 811678 décrit des compositions de carburants contenant un lubrifiant sous forme d'ester et en particulier d'ester de diacides et d'alcool ou de diols. Parmi les diols cités on trouve les polyoxyalkylèneglycols. Les diacides préférés utilisables selon cette demande comprennent l'acide adipique, l'acide azélaïque et l'acide sébacique. Le

brevet US-A-3429817 décrit des compositions lubrifiantes contenant des esters synthétiques résultant de la réaction de 2 moles d'un glycol ayant de 2 à 5 atomes de carbone et d'un diacide dont les groupes carboxyliques sont séparés l'un de l'autre par au moins 9 atomes de carbone. Le brevet US-A-3836470
 5 décrit des compositions lubrifiantes et des compositions de carburant contenant un additif dispersant résultant en particulier de la réaction d'un acide succinique, comportant une chaîne latérale hydrocarbonée et ayant au moins 30 atomes de carbone dans sa molécule, sur au moins un polyoxyalkylèneglycol ou un éther de polyoxyalkylèneglycol.

10

La présente invention concerne des compositions, utilisables notamment comme additifs pour carburants moteurs, obtenues par réaction d'au moins un composé dicarboxylique (A), dont les fonctions carboxyliques sont séparées par au plus 6 atomes de carbone et de préférence par au plus 4 atomes de carbone, sur au
 15 moins un monoéther de glycol ou de polyoxyalkylèneglycol (B) de formule générale (I) :



20 dans laquelle R^1 , R^2 et n ont les significations données ci-avant.

Les compositions selon la présente invention sont utilisables notamment comme additifs dans les carburants employés dans les moteurs à allumage commandé dans lesquels elles permettent en particulier de limiter l'augmentation
 25 d'exigence en octane (ORI) de ces moteurs et donc d'éviter l'apparition du phénomène de cliquetis. Ces compositions ont également une action anti-corrosion que l'on peut observer aussi bien avec les carburants utilisés dans les moteurs à allumage commandé que dans ceux utilisés dans les moteurs à allumage par auto-inflammation (moteur Diesel). Ces compositions permettent en outre de
 30 limiter les émissions de particules et de fumées des moteurs Diesel.

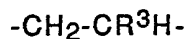
A titre d'exemples de carburants pouvant contenir au moins une composition d'additifs selon la présente invention, on peut citer les essences telles que celles qui sont définies par la norme ASTM D-439, les gazoles ou carburants Diesel

tels que ceux qui sont définis par la norme ASTM D-975. Ces carburants peuvent également contenir d'autres additifs, tels que par exemple, notamment dans le cas des carburants employés pour les moteurs à allumage commandé, des additifs antidétonants tels que des composés du plomb (par exemple le plomb
 5 tétraéthyle), des éthers tels que le méthyltertiobutyléther ou le méthyltertioamyléther ou un mélange de méthanol et d'alcool tertibutylique, des additifs antigivre, des additifs plus spécifiquement anticorrosion et des additifs plus spécifiquement du type détergent. Le plus souvent les compositions de la présente invention sont employées en association avec une huile minérale ou
 10 synthétique.

Les compositions selon la présente invention peuvent résulter de la réaction d'au moins un composé (A) avec au moins un composé (B) dans des conditions classiques bien connues de l'homme du métier de formation de produits
 15 comprenant des fonctions esters. Les compositions préférées selon la présente invention sont habituellement obtenues en effectuant la réaction à une température d'environ 100 °C à environ 210 °C et le plus souvent d'environ 120 °C à environ 200 °C, avec un rapport molaire du composé (B) au composé (A) d'environ 1,5 : 1 à environ 5 : 1 et pendant une durée suffisante pour que
 20 les produits obtenus aient un indice d'acide corrigé d'environ 2000 à environ 40000, de préférence d'environ 3000 à environ 30000 et le plus souvent d'environ 4000 à environ 25000.

L'indice d'acide corrigé est un indice calculé à partir de l'indice d'acide évalué
 25 suivant la norme AFNOR T-60-112 et de la masse moléculaire moyenne du monoéther de polyoxyalkylèneglycol considéré comme suit :
 indice d'acide corrigé (I_{Ac}) = indice d'acide x Masse moléculaire monoéther de polyoxyalkylèneglycol.

30 Dans le cadre de la présente invention les composés (B) que l'on utilise de préférence sont ceux dans lesquels R² représente un groupe alkylène, ayant de 2 à 5 atomes de carbone, de formule générale (II) :



dans laquelle R^3 représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle ou un groupe propyle. Parmi ces composés on préfère en outre utiliser ceux dans lesquels R^1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié. Parmi les composés (B) on utilise le plus souvent ceux dans lesquels n est un nombre de 5 à 50.

A titre d'exemples spécifiques de polyoxyalkylènegycols on peut citer des monoéthers alkylés de glycol ou de polyoxyalkylènegycols tels que les monoéthers d'alkyle de polypropylèneglycol, les monoéthers d'alkyle de polyéthylèneglycol et les monoéthers d'alkyle de polypropylèneglycol et d'éthylèneglycol. Le groupe alkyle de ces produits contient le plus souvent au moins 5 atomes de carbone et il est le plus souvent linéaire. A titre d'exemples de groupe alkyle on peut citer les groupes n-pentyle et n-heptyle. Ces produits oxyalkylés sont des produits commerciaux vendus par la société SHELL sous le nom générique OXYLUBE ou par la société ICI. Ces composés ont habituellement une masse moléculaire d'environ 500 à environ 2500 et le plus souvent d'environ 600 à environ 2000. A titre d'exemples de ces composés on peut citer ceux qui sont vendus par la société ICI ayant une structure bloc du type $R^5-O- + q$ (oxyde de propylène) + p (oxyde d'éthylène) dans laquelle R^5 représente un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, q est le nombre d'unité d'oxyde de propylène et p est le nombre d'unité d'oxyde d'éthylène.

Dans le cadre de la présente invention les composés (A) que l'on utilise sont des composés dicarboxyliques aliphatiques, alicycliques ou aromatiques. Ces composés peuvent être saturés ou insaturés. Les composés (A) que l'on utilise de préférence sont choisis dans le groupe formé par les acides oxalique (éthanedioïque), malonique (propanedioïque), succinique (butanedioïque), glutarique (pentanedioïque), adipique (hexanedioïque), pimélique (heptanedioïque), subérique (octanedioïque), fumarique (trans-butènedioïque), maléïque (cis-butènedioïque), glutaconique (pentène-2 dioïque), muconique (hexadiène-2,4 dioïque), citraconique (cis-méthylbutènedioïque), mésaconique (trans-méthylbutènedioïque), itaconique (méthylènebutanedioïque) et phtalique ou de l'un de leurs dérivés, et le plus souvent dans le groupe formé par l'acide oxalique, l'acide maléïque, l'acide phtalique ou l'un de leurs dérivés. On

utilise fréquemment un anhydride d'acide et en particulier l'anhydride phthalique ou l'anhydride maléïque.

- Les compositions selon l'invention sont en particulier utilisables comme additif
- 5 anticorrosion pour un carburant à base d'hydrocarbures ou d'un mélange d'hydrocarbures et d'au moins un composé oxygéné choisi dans le groupe formé par les alcools et les éthers. Ces compositions ont également des propriétés anti-fumées. Ces compositions sont en outre utilisables comme additif anti-ORI pour
- 10 un carburant moteur, pour moteur à allumage commandé, à base d'hydrocarbures ou d'un mélange d'hydrocarbures et d'au moins un composé oxygéné choisi dans le groupe formé par les alcools et les éthers. Habituellement ces compositions sont ajoutées au carburant de manière à obtenir une concentration en masse de la composition d'additif dans le carburant moteur, de 10 à 10000 ppm et le plus souvent de 100 à 1000 ppm.
- 15 Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

- Dans un réacteur de 2 litres, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant
- 20 et d'un système de régulation de température, on charge 715 g (0.5 mole) de monoéther de polypropylèneglycol de masse moléculaire moyenne en nombre Mn de 1430, vendu par la société ICI sous le nom commercial VG 95. Le réacteur est porté à 186°C sous agitation, pendant 30 minutes (min), afin de déshydrater le milieu. On ajoute ensuite lentement 54 g (0,55 mole) d'anhydride maléïque,
- 25 puis le milieu est maintenu à 186°C pendant 18 heures. La température du réacteur est diminuée jusqu'à 50°C, puis 715 g de réactif VG 95 sont rajoutés lentement ainsi que 0,65 g d'acide sulfurique concentré. Le mélange est porté à 180°C pendant 10 heures. La composition finale obtenue selon l'invention est limpide.

30

Le spectre infra-rouge montre deux bandes d'absorption (1740 cm^{-1} et 1650 cm^{-1}) caractéristiques de la fonction ester d'une part et de l'insaturation résiduelle du produit final. Une analyse par chromatographie à perméation de gel (détection indice de réfraction, étalonnage polyéthylèneglycol (PEG)) montre

que le produit possède une masse moléculaire moyenne en poids d'environ 4 000. L'indice d'acide évalué suivant la norme AFNOR T 60112 et corrigé de la masse moléculaire (IAC) est de 18 000.

5 EXEMPLE 2

On prépare de la même manière que dans l'exemple 1 une composition selon l'invention en remplaçant le monoéther de polypropylèneglycol VG 95 par le mono-n-heptyl-éther de polyoxyalkylèneglycol mixte (c'est à dire comprenant
10 des unités provenant de l'oxyde d'éthylène et des unités provenant de l'oxyde de propylène) de masse moléculaire moyenne en nombre de 700 vendu par la société SHELL sous le nom commercial OXYLUBE 501. On charge 163,5 g (0,234 mole) d'OXYLUBE 501 dans le réacteur qui est porté à 150°C pendant 30 min. On ajoute ensuite progressivement 22,94 g (0,234 mole) d'anhydride
15 maléïque puis le mélange est maintenu à 150°C pendant 20 heures.

Après refroidissement à 50°C, on rajoute 163,5 g d'OXYLUBE 501 puis on porte le réacteur à 150°C pendant 2 heures. On obtient ainsi une composition possédant les mêmes caractéristiques en infra-rouge que celles décrites à l'exemple 1.

20

L'analyse par chromatographie à perméation de gel révèle une masse moléculaire moyenne en poids du produit d'environ 1 500. L'indice d'acide évalué suivant la norme AFNOR T 60112 et corrigé de la masse moléculaire (IAC) est de 15 600.

25 EXEMPLE 3

La procédure décrite dans l'exemple 2 est répétée en introduisant à chaque étape et consécutivement à l'addition du monoéther de polyoxyalkylèneglycol 0,47 g d'acide sulfurique concentré. Par ailleurs, la température et la durée de la
30 réaction de première étape sont fixées à 185°C et 20 heures (au lieu de 150 °C et 20 heures), tandis que la deuxième étape se déroule à 185°C pendant 10 heures (au lieu de 150 °C et 2 heures). On obtient ainsi une composition selon l'invention dont l'indice d'acide évalué suivant la norme AFNOR T 60112 et corrigé de la masse moléculaire (IAC) est de 9 900.

EXEMPLE 4

Dans un réacteur de 1 litre équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'un système de régulation de température, on charge 328 g (0,468 mole) de
5 monoéther de polyoxyalkylèneglycol mixte OXYLUBE 501 et 0,6 g d'acide sulfurique concentré. Le réacteur est porté à 150°C sous agitation pendant 30 min puis 22,94 g (0,234 mole) d'anhydride maléïque sont ajoutés lentement. Le mélange est maintenu à 150°C pendant 5 heures. On obtient une composition selon l'invention dont l'indice d'acide évalué suivant la norme AFNOR T 60112 et
10 corrigé de la masse moléculaire (IAc) est de 24100.

EXEMPLE 5

La procédure décrite dans l'exemple 4 est répétée en introduisant 327,06 g
15 (0,467 mole) d'OXYLUBE 501 et 0,6 g d'acide sulfurique concentré dans le réacteur puis 10,8 g (0,110 mole) d'anhydride maléïque. Le milieu est maintenu à 150°C pendant 24 heures pour donner une composition selon l'invention dont l'indice d'acide évalué suivant la norme AFNOR T 60112 et corrigé de la masse moléculaire (IAc) est de 8 400.

20

EXEMPLE 6

La procédure décrite dans l'exemple 1 est répétée en chargeant 780,8 g (0,55 mole) de monoéther de polypropylèneglycol VG 95 dans le réacteur porté à
25 185°C. On ajoute ensuite 53,5 g (0,55 mole) d'anhydride maléïque au milieu et on maintient la température à 185°C pendant 18 heures. Après refroidissement à 50°C, on ajoute 65,6 g (0,55 mole) de monométhyléther du diéthylèneglycol, puis le réacteur est porté à 185 °C et maintenu à cette température pendant 10 heures, afin d'obtenir une composition selon l'invention dont l'indice d'acide
30 évalué suivant la norme AFNOR T 60112 et corrigé de la masse moléculaire (IAc) est de 24 000.

EXEMPLE 7

On prépare de la même manière que dans l'exemple 6 une composition selon l'invention en remplaçant le monoéther de polypropylèneglycol VG 95 par le monoéther de polyoxyalkylèneglycol mixte OXYLUBE 501. On charge 504 g (0,72 mole) d'OXYLUBE 501 dans le réacteur à 185°C puis on ajoute
5 progressivement 70,5 g (0,72 mole) d'anhydride maléïque. Le mélange est maintenu à 185°C pendant 18 heures. Après refroidissement à 50°C, on rajoute 86,5 g (0,72 mole) de monométhyléther du diéthylèneglycol, puis le réacteur est porté à 185°C et maintenu à cette température pendant 10 heures pour donner une composition selon l'invention.

10

EXEMPLE 8

Dans un réacteur de 1 litre équipé d'une agitation mécanique, d'un Dean Stark surmonté d'un réfrigérant et d'un système de régulation de température, on
15 charge 429 g (0,3 mole) de monoéther de polypropylèneglycol VG 95. Le réacteur est porté à 185°C puis 18,9 g (0,15 mole) d'acide oxalique dihydraté sont ajoutés lentement. Le milieu est maintenu à 185°C pendant une durée de 24 heures au cours de laquelle on récupère 8 ml d'eau dans le Dean-Stark. On obtient ainsi une composition selon l'invention.

20

EXEMPLE 9

On prépare de la même manière que dans l'exemple 1 une composition selon l'invention en remplaçant l'anhydride maléïque par l'anhydride phtalique.
25 157,3 g (0,11 mole) de monoéther de polypropylèneglycol VG 95 sont chargés dans le réacteur qui est porté à 185°C et maintenu à cette température pendant 30 minutes. On ajoute progressivement 16,3 g (0,11 mole) d'anhydride phtalique, puis le mélange est maintenu à 185°C pendant 20 heures. Après refroidissement à 50°C, le réacteur est équipé d'un Dean-Stark surmonté d'un
30 réfrigérant puis 0,33 g d'acide sulfurique concentré sont ajoutés. On introduit ensuite 157,3 g (0,11 mole) de monoéther de polypropylèneglycol VG 95 ainsi que 160 ml de xylène. Le milieu est ensuite porté à reflux pendant 10 heures avec élimination d'eau réactionnelle par reflux azéotropique. La quantité d'eau recueillie est de 1 ml. On soutire en outre 37 ml de xylènes du Dean-Stark et

l'on obtient ainsi une solution à 73 % en poids de matière active, dans le xylène, d'une composition selon l'invention.

EXEMPLE 10

5

Dans un réacteur de 2 litres équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'un système de régulation de température, on charge 1430 g (1 mole) de monoéther de polypropylèneglycol VG 95. Le réacteur est porté à 186 °C et maintenu à cette température pendant 30 min puis on introduit lentement 108 g
10 (1,1 mole) d'anhydride maléïque. Le mélange est ensuite maintenu à 186 °C pendant 18 heures. On obtient ainsi une composition selon la présente invention dont l'indice d'acide évalué suivant la norme AFNOR T 60 112 et corrigé de la masse moléculaire (I_{Ac}) est de 50 000. L'indice d'acide corrigé de cette composition est en dehors de la gamme préférée d'indice d'acide pour les
15 compositions selon l'invention.

EXEMPLES 11 A 17

Une série d'essais est effectuée de manière à évaluer les propriétés de contrôle
20 de l'augmentation d'exigence en octane de diverses compositions d'additifs dans un carburant additivé en alkyles de plomb à 0,25 g de plomb par litre. Les essais ont été réalisés sur banc moteur Renault F 3 N ayant une cylindrée de 1721 cm³ et un taux de compression de 9.5. Ce moteur est équipé d'un système d'injection multipoint, ce qui permet d'effectuer une mesure de l'exigence en octane de
25 chaque cylindre. La procédure de test est une procédure cyclique ; chaque cycle comprenant 5 périodes successives de fonctionnement :

- 552 secondes (s) de ralenti sous une charge nulle
- 5 s de régime transitoire
- 2762 s à 3500 tours par minute (tr/min) sous une charge de 58
30 Newton-mètre (N.m)
- 276 s à 3500 tr/min sous une charge de 86 N.m
- 5 s de régime transitoire.

La durée de chaque test est de 100 heures. Au départ de chaque test, le moteur est conditionné avec des soupapes neuves et les chambres de combustion sont débarrassées de tout dépôt. On procède ensuite à la détermination des exigences en octane de chaque cylindre en début d'essai de la façon suivante : La richesse du

5 mélange air-carburant admis est ajustée à la valeur de référence du constructeur pour le régime de mesure considéré (2 000 tr/min et 3 500 tr/min). On détermine successivement l'exigence en octane de chaque cylindre en les alimentant avec des carburants de référence constitués de mélanges d'isooctane et de n-heptane. La valeur de l'exigence en octane d'un cylindre

10 correspond à l'indice d'octane du carburant de référence qui fait apparaître le phénomène de cliquetis. La procédure cyclique décrite ci-dessus est ensuite appliquée en alimentant le moteur avec le carburant d'essai contenant ou ne contenant pas d'additif. En fin d'essai, une nouvelle mesure des exigences en octane de chaque cylindre est réalisée comme ci-dessus. La moyenne des

15 différences calculées entre l'exigence en octane en fin d'essai et l'exigence en octane en début d'essai pour chaque cylindre constitue, pour le régime de mesure considéré, la valeur de l'augmentation d'exigence en octane (ORI).

Les résultats ci-après sont exprimés sous forme d'ORI moyen en fin d'essai aux

20 deux régimes de mesure considérés et l'efficacité des additifs est évaluée en terme de différence entre l'ORI moyen en fin d'essai sans additif (carburant seul) et l'ORI moyen en fin d'essai avec additif. Cette différence est appelée ORD et est d'autant plus grande que l'additif testé limite l'augmentation d'exigence en octane du moteur.

25

Le carburant utilisé dans ces évaluations est un supercarburant additivé en alkyles de plomb à 0,25 g de plomb par litre, d'indice d'octane moteur de 87 et d'indice d'octane recherche de 99. Ce supercarburant a un point initial de distillation de 35 °C et un point final de distillation de 200 °C; il comprend en

30 volume :

- 23 % d'aromatiques
- 15 % d'oléfines
- 62 % de composés saturés (paraffines + naphténiques)

5 Les additifs sont ajoutés au carburant de manière à obtenir une concentration en poids de matière active dans le carburant additivé de 500 ppm. Le tableau I ci-après donne les résultats obtenus.

TABLEAU I

10

EXEMPLE	ADDITIF	ORI EN FIN D'ESSAI		ORD PAR RAPPORT AU CARBURANT SEUL	
		2000 tr/min	3500 tr/min	2000 tr/min	3500 tr/min
11*	Carburant seul	5,2	3,4		
12	Exemple 1	3,2	3,1	2,0	0,3
13	Exemple 10	4,2	3,6	1,0	- 0,2
14	Exemple 2	3,1	3,2	2,1	0,2
15	Exemple 3	2,3	2,5	2,9	0,9
16	Exemple 5	1,1	2,7	4,1	0,7
17*	Monoéther de Polyoxy- alkylèneglycol : OXYLUBE 501	5,2	4,7	0,0	- 1,3

* Comparaison

EXEMPLES 18 A 21

15

Une nouvelle série d'essais est effectuée de manière à évaluer les propriétés de contrôle de l'augmentation d'exigence en octane des compositions préparées dans les exemples 3 et 6. Les essais ont été réalisés en suivant la procédure décrite en liaison avec les exemples 11 à 17. Dans ces exemples, la durée des essais a été

20 fixée à 200 heures et le carburant employé est un carburant sans plomb, comprenant en volume :

- 30 % d'aromatiques
- 12 % d'oléfines
- 58 % de composés saturés (paraffines + naphténiques).

5

Ce carburant, d'indice d'octane moteur de 88 et d'indice d'octane recherche de 98, a un point initial de distillation de 33°C et un point final de distillation de 185°C.

- 10 Les compositions sont ajoutées au carburant de manière à obtenir une concentration en poids de matière active dans le carburant additivé de 500 ppm. Le tableau II ci-après donne les résultats obtenus:

TABLEAU II

15

EXEMPLE	ADDITIF	ORI EN FIN D'ESSAI		ORD PAR RAPPORT AU CARBURANT SEUL	
		2000 tr/min	3500 tr/min	2000 tr/min	3500 tr/min
18 *	Carburant seul	5,1	4,6		
19	Exemple 3	3,2	2,2	1,9	2,4
20	Exemple 6	2,5	1,6	2,6	3,0
21 *	Monoéther de Polyoxy-alkylèneglycol : OXYLUBE 501	4,8	5,1	0,3	- 0,5

* Comparaison

EXEMPLE 22

20

On procède à l'évaluation des propriétés anti-corrosion des compositions préparées dans les exemples 1, 3 et 6. Les essais consistent à déterminer

l'étendue de la corrosion produite sur des échantillons d'acier ordinaire poli, en présence d'eau, en suivant la norme ASTM D 665 modifiée (température 32,2 °C, durée 20 heures).

- 5 Les résultats sont exprimés en pourcentage (%) de la surface de l'éprouvette corrodée au bout de 20 heures. Le carburant est le même que celui employé dans les exemples 18 à 21.

- 10 La quantité de composition est ajoutée au carburant de manière à obtenir une concentration, en poids de matière active dans le carburant additivé, précisée pour chaque exemple dans le tableau III ci-après donnant les résultats obtenus:

TABLEAU III

CARBURANT ADDITIVE	QUANTITE ADDITIF	% DE SURFACE CORRODEE
Carburant seul	0 ppm	100 %
Carburant + composition Exemple 1	100 ppm	0 %
Carburant + composition Exemple 1	500 ppm	0 %
Carburant + composition Exemple 3	100 ppm	0 %
Carburant + composition Exemple 6	100 ppm	0 %

15

EXEMPLE 23

- 20 Des essais sont réalisés de façon à évaluer les propriétés anticorrosion des compositions selon l'invention préparées dans les exemples 1 et 3. Les essais sont réalisés de manière similaire à celle décrite dans l'exemple 22 (à l'exception de la température qui est fixée à 60 °C, la durée est maintenue à 20 heures) dans un carburant Diesel. Le carburant Diesel utilisé a les principales caractéristiques suivantes :

- * Température limite de filtrabilité : -3 °C
- * Point initial de distillation : 162 °C
- * Point 95 % de distillation : 366 °C
- 5 * Masse volumique à 15 °C : 0,8331
- * Indice de cétane calculé : 50,4

La quantité de composition est ajoutée au carburant de manière à obtenir une concentration en poids de matière active dans le carburant additivé de 100 ppm.

- 10 Le tableau IV ci-après résume les résultats obtenus.

TABLEAU IV

CARBURANT ADDITIVE	% DE SURFACE CORRODEE
Carburant seul	100 %
Carburant + composition Exemple 1	0 %
Carburant + composition Exemple 3	0 %

15 **EXEMPLE 24**

- Des essais sont réalisés de façon à évaluer les propriétés anti-fumées des compositions d'additifs selon l'invention dans un carburant Diesel. Le carburant Diesel utilisé pour ces essais a les mêmes caractéristiques que celui décrit dans
- 20 l'exemple 23. La composition est ajoutée au carburant de manière à obtenir une concentration en poids de matière active dans le carburant additivé de 200 ppm.

- Les essais sont effectués sur moteur RENAULT F 8 Q suivant la procédure décrite ci-après. Après démarrage, on procède à la mise en température du moteur en
- 25 régulant notamment la température d'eau de refroidissement à 85 °C. Le régime moteur est fixé alors à 2500 tours par minute sous demi-charge pendant environ 15 minutes avant d'effectuer la mesure de l'indice de fumée. Cette

mesure est réalisée suivant la méthode BOSCH bien connue de l'homme du métier. Le tableau V rassemble les résultats obtenus avec le carburant non additivé et avec le carburant contenant la composition d'additif préparée dans l'exemple 1.

5

TABLEAU V

CARBURANT ADDITIVE	INDICE DE FUMEE BOSCH
Carburant seul	2,3
Carburant + composition Exemple 1	0,6

- 10 L'analyse des résultats obtenus dans les exemples précédents montre que les compositions selon la présente invention, et en particulier les compositions préférées, permettent de limiter très significativement l'augmentation d'exigence en octane des moteurs à allumage commandé et possède des qualités d'additifs anticorrosion. Ces compositions employées dans un carburant Diesel
- 15 possèdent également des propriétés anticorrosives et limitent l'émission de fumées.

REVENDICATIONS

1. Composition d'additifs pour carburants moteur caractérisée en ce qu'elle comprend les produits résultant de la réaction d'au moins un composé dicarboxylique (A), dont les fonctions carboxyliques sont séparées par au plus 6 atomes de carbone, sur au moins un monoéther de glycol ou de polyoxyalkylèneglycol (B) de formule générale (I) :



10

dans laquelle R^1 représente un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 30 atomes de carbone R^2 représente un groupe hydrocarboné divalent ayant de 2 à 6 atomes de carbone et n est un nombre de 1 à 60.

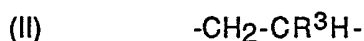
- 15 2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le composé (A) est choisi dans le groupe formé par les acides oxalique, malonique, succinique, glutarique, adipique, pimélique, subérique, fumarique, maléïque, glutaconique, muconique, citraconique, mésaconique, itaconique et phtalique et leurs dérivés.

- 20 3. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle la réaction est effectuée à une température d'environ 100 °C à environ 210 °C, avec un rapport molaire du composé B au composé A d'environ 1,5 : 1 à environ 5 : 1 et pendant une durée suffisante pour que les produits obtenus aient un indice d'acide corrigé d'environ 2000 à environ 40000.

25

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 dans laquelle le composé B répond à la formule générale (I) dans laquelle R^1 est choisi parmi les groupes alkyles, aryles, arylalkyles et alkylaryles, et R^2 est un groupe alkylène, ayant de 2 à 5 atomes de carbone, de formule générale (II) :

30



dans laquelle R^3 représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle ou un groupe propyle.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4 dans laquelle le composé B répond à la formule générale (I) dans laquelle R^1 est un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 25 atomes de carbone.
- 5
6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 dans laquelle le composé A est choisi dans le groupe formé par les acides oxalique, maléïque et phthalique et leurs dérivés.
- 10 7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6 dans laquelle le composé A est un anhydride d'acide dicarboxylique.
8. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 7 comme additif anticorrosion pour un carburant à base d'hydrocarbures ou d'un mélange
- 15 d'hydrocarbures et d'au moins un composé oxygéné choisi dans le groupe formé par les alcools et les éthers.
9. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 7 comme additif antifumée pour un carburant à base d'hydrocarbures ou d'un mélange
- 20 d'hydrocarbures et d'au moins un composé oxygéné choisi dans le groupe formé par les alcools et les éthers.
10. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 7 comme additif anti ORI pour un carburant, pour moteur à allumage commandé, à base
- 25 d'hydrocarbures ou d'un mélange d'hydrocarbures et d'au moins un composé oxygéné choisi dans le groupe formé par les alcools et les éthers.
- 11 .Utilisation selon l'une des revendications 8 à 10 dans laquelle on ajoute de 10 à 10000 et de préférence de 100 à 1000 ppm en masse de la composition
- 30 dans le carburant moteur.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

N° d'enregistrement
national

FR 9110231
FA 462054

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-2 937 933 (HEISLER ET AL.) * le document en entier * ---	1,2,4-11
X	US-A-2 922 706 (DURR ET AL.) * le document en entier * ---	1,2,4,5, 7-11
X	US-A-2 993 773 (STROMBERG) * colonne 1 - colonne 4; revendications 1-6 * * colonne 7, ligne 55 - ligne 62 * ---	1,2,4,5, 7-11
X	GB-A-1 465 700 (I.C.I.) * le document en entier * ---	1-7
X	FR-A-2 169 718 (I.F.P.) * page 1, ligne 1 - page 4, ligne 15; revendications 1,5,8-12 * ---	1,2,4-11
X	FR-A-2 284 626 (ROHM AND HAAS COMP.) * le document en entier * -----	1,2,4-7, 9-11
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C10L C07C C10M B01F
Date d'achèvement de la recherche 08 MAI 1992		Examineur DE LA MORINERIE
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		