



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **92402335.1**

⑤① Int. Cl.⁵ : **C10L 1/14**

㉔ Date de dépôt : **24.08.92**

③① Priorité : **30.08.91 FR 9110851**

④③ Date de publication de la demande :
03.03.93 Bulletin 93/09

⑧④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES GB GR IT LI LU NL PT SE

⑦① Demandeur : **INSTITUT FRANCAIS DU
PETROLE
4, avenue de Bois-Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)**

⑦② Inventeur : **Mulard, Philippe
36, avenue de Mozart
F-69780 Saint-Pierre de Chandieu (FR)**
Inventeur : **Labruyere, Yvan
414 23 ème rue La Sauvegarde
F-69009 Lyon (FR)**
Inventeur : **Forestiere, Alain
1369, Chemin du Pelet
F-69390 Vernaison (FR)**
Inventeur : **Bregent, Roger
3, sente de l'Aunay
F-78250 Oinville sur Montcient (FR)**

⑤④ **Formulation d'additifs pour carburants comprenant des produits a fonction ester et un
detergent-dispersant.**

⑤⑦ Formulation d'additifs pour carburants moteur comprenant au moins un constituant (A) et au moins un constituant (B), ledit constituant (A) consistant en au moins une composition comprenant les produits résultant de la réaction d'au moins un composé dicarboxylique (D), dont les fonctions carboxyliques sont séparées par au plus 6 atomes de carbone, sur au moins un monoéther de glycol ou de polyoxyalkylèneglycol (E) de formule générale (I) : $R^1-O-(R^2-O)_n-H$ 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 ; et ledit constituant (B) consistant en au moins un produit détergent-dispersant. Cette formulation comprend de préférence en outre un constituant (C) choisi dans le groupe formé par les huiles lubrifiantes minérales ou synthétiques et les polyglycols solubles dans le carburant. Utilisation comme additifs multifonctionnels pour les carburants employés dans les moteurs à combustion interne, en particulier pour ceux employés dans les moteurs à allumage commandé.

La présente invention concerne des formulations d'additifs, notamment pour carburants, comprenant des produits à fonction ester et un détergent-dispersant. Ces formulations sont utilisables comme additifs multifonctionnels pour les carburants et en particulier pour les carburants employés dans les moteurs à allumage commandé.

5 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 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.

10 En particulier, dans le cas des moteurs à allumage commandé, la formation et 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 une couche à caractère isolant.

15 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 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 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.

25 Afin de remédier à l'encrassement il est possible de procéder à un nettoyage périodique, particulièrement onéreux, des organes concernés en particulier des soupapes.

L'accumulation de dépôts dans les moteurs et en particulier sur les soupapes d'admission peut également être réduite par l'utilisation de carburants contenant certains additifs, par exemple des additifs du type détergent éventuellement combinés par exemple avec des additifs anticorrosion ou antidépôts pour chambre de combustion.

30 Les additifs, bien connus dans le commerce, par exemple ceux du type polyisobutèneamine, sont habituellement associés à une huile minérale ou synthétique et sont susceptibles de provoquer un encrassement accru des chambres de combustion et donc une augmentation de l'exigence en octane du moteur avec une plus grande sensibilité au phénomène de cliquetis.

35 Parmi les nombreux additifs décrits dans l'art antérieur on peut citer les produits de condensation des anhydrides polyalcénylsucciniques sur des polyamines, telles que, par exemple, la tétraéthylènepentamine, qui sont en particulier décrits dans le brevet US-A-3172892. Ces additifs donnent de bons résultats au niveau des propriétés anticorrosion, mais ne sont pas efficaces comme détergents de soupapes.

On peut également citer les produits de condensation des anhydrides polyalcénylsucciniques sur des hydroxyimidazolines, et en particulier sur des 1-(2-hydroxyéthyl) imidazolines substituées en position 2 par un groupe alkyle ou alcényle, tels que ceux qui sont décrits dans la demande de brevet EP-A-74724. Les produits décrits dans cette demande sont de bons additifs pour carburants moteurs et ont une action anticorrosion importante mais ne sont pas très efficaces au niveau de la détergence du carburateur.

40 L'encrassement des chambres de combustion se produit de façon progressive lors 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 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".

50 Afin de limiter 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 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.

55 De très nombreux documents de brevets décrivent des additifs utilisables 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 po-

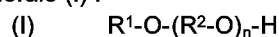
lyoxyalkylèneglycols. Les diacides préférés utilisables selon cette demande comprennent l'acide adipique, l'acide azélaïque et l'acide sébacique. Le brevet US-A-3429817 décrit des compositions lubrifiantes contenant des esters synthétiques résultant de la réaction de 2 moles d'un glycol ayant de 2 à 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 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 polyoxyalkylène-glycol ou un éther de polyoxyalkylèneglycol. On peut encore citer les compositions telles que celles décrites par exemple dans la demande de brevet EP-A-327097 qui ont de bonnes propriétés anti-ORI et de bonnes propriétés détergentes au niveau soupapes d'admission, mais des propriétés détergentes au niveau de l'injecteur monopoint relativement limitées. De plus ces compositions ne sont pas décrites comme ayant de bonnes propriétés anticorrosion.

On a maintenant découvert de façon surprenante des formulations, telles que décrites ci-après, utilisables notamment comme additifs multifonctionnels pour carburants moteurs en particulier pour les carburants utilisés dans les moteurs à allumage commandé. Les formulations de la présente invention ont d'excellentes propriétés détergentes au niveau des soupapes d'admission et du carburateur, et ont de très bonnes propriétés d'anticorrosion.

Ces formulations, utilisées comme additifs multifonctionnels dans les carburants moteurs, et plus particulièrement dans les carburants employés pour les moteurs à allumage commandé, inhibent, ou réduisent largement, la formation de dépôts sur les soupapes d'admission, ainsi que l'encrassement des carburateurs ou des injecteurs ; de plus elles diminuent fortement la corrosion des diverses pièces mécaniques avec lesquelles le carburant entre en contact.

La présente invention a pour objet une formulation d'additifs, utilisable notamment comme additif multifonctionnel pour carburants, qui comprend au moins un constituant (A) et au moins un constituant (B), ledit constituant (A) consistant en au moins une composition comprenant les produits résultant de la réaction d'au moins un composé dicarboxylique (D), 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 moins un monoéther de glycol ou de polyoxyalkylèneglycol (E) de formule générale (I) :



dans laquelle R^1 représente un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence un radical alkyle, alkaryle ou aralkyle possédant de 1 à 25 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 ; et ledit constituant (B) consistant en au moins un produit détergent-dispersant.

Les formulations 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 d'exigence en octane (ORI) de ces moteurs et donc de limiter, de retarder ou même d'éviter, l'apparition du phénomène de cliquetis. Ces formulations 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).

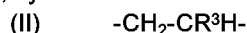
A titre d'exemples de carburants pouvant contenir au moins une formulation d'additifs selon la présente invention, on peut citer les essences telles que celles qui sont définies par la norme ASTM D-439, les gazoles ou carburants Diesel tels que ceux qui sont définis par la norme ASTM D-975. Ces carburants 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 tétraéthyle), des éthers tels que le méthyltertiobutyléther ou le méthyltertioamyléther ou un mélange de méthanol et d'alcool tertibutylique et des additifs antigivres. On peut également ajouter les formulations de la présente invention dans un carburant non hydrocarboné tel que par exemple un alcool ou un mélange d'alcools.

Le constituant (A) selon la présente invention peut résulter de la réaction d'au moins un composé (D) avec au moins un composé (E) dans des conditions classiques bien connues de l'homme du métier de formations de produits comprenant des fonctions esters. Le constituant (A) préféré selon la présente invention est habituellement obtenu 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 (E) au composé (D) 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, 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 suivant la norme AFNOR T-60-112 et de la masse moléculaire moyenne du monoéther de polyoxyalkylèneglycol considéré comme suit :

indice d'acide corrigé (IAc) = indice d'acide x Masse moléculaire monoéther de polyoxyalkylèneglycol.

Dans le cadre de la présente invention les composés (E) 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) :

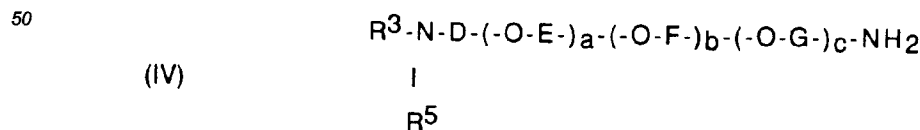


- 5 dans laquelle R³ représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle ou un groupe propyle. Parmi ces composés on préfère en outre utiliser ceux dans lesquels R¹ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié. Parmi les composés (E) on utilise le plus souvent ceux dans lesquels n est un nombre de 5 à 50.

- A titre d'exemples spécifiques de polyoxyalkylèneglycols on peut citer des monoéthers alkyliques de glycol ou de polyoxyalkylèneglycols 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 3 atomes de carbone et il est le plus souvent linéaire. A titre d'exemple 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'exemple de ces composés on peut citer ceux qui sont vendus par la société ICI ayant une structure bloc du type R⁵-O- + q (oxyde de propylène) + p (oxyde d'éthylène) dans laquelle R⁵ 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'unités d'oxyde d'éthylène.

- Dans le cadre de la présente invention les composés (D) que l'on utilise sont habituellement des composés dicarboxyliques aliphatiques, alicycliques ou aromatiques. Ces composés peuvent être saturés ou insaturés. Les composés (D) 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 phtalique ou l'anhydride maléïque.

- Le constituant (B) selon la présente invention est habituellement choisi dans le groupe formé par les polyoléfines, de préférence les polyisobutènes, les polyisobutène-amines, les mélanges de ces types de composés et les produits qui sont en particulier décrits dans la demande de brevet européen EP-A-349369 au nom de la demanderesse, ainsi que ceux décrits dans le brevet US-A-4375974. Les produits décrits dans la demande EP-A-349369 résultent de la réaction dans une première étape d'au moins un dérivé succinique choisi dans le groupe formé par les acides et les anhydrides alcénylsucciniques et les acides et les anhydrides polyalcénylsucciniques sur au moins une 1-(2-hydroxyéthyl)imidazoline substituée en position 2 par un radical alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 25 atomes de carbone, le rapport molaire imidazoline/dérivé succinique étant de 0,1:1 à 0,9:1, de préférence de 0,2 : 1 à 0,8 : 1 et le plus souvent de 0,3 : 1 à 0,7 : 1, ladite étape étant effectuée dans des conditions telles que l'on forme et que l'on élimine au moins 0,15 mole d'eau par mole d'imidazoline engagée; et dans une deuxième étape de la réaction du produit issu de la première étape sur au moins une polyamine répondant à l'une des formules générales suivantes :



dans lesquelles R³ représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 60 atomes de carbone, Z est choisi parmi les groupes -O-, et -NR⁵- dans lesquels R⁵ représente un atome d'hydrogène ou groupe hydrocarboné ayant de 1 à 60 atomes de carbone, R³ et R⁵ pouvant former ensemble avec l'atome

d'azote auquel ils sont liés un hétérocycle, chacun des R⁴ indépendamment représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 4 atomes de carbone, p est un nombre entier de 2 à 6, m est un nombre entier de 1 à 10 lorsque Z est -NR⁵ - et un nombre entier de 2 à 10 lorsque Z est -O-, D, E, F et G, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné divalent ayant de 2 à 6 atomes de carbone, a est un nombre entier de 1 à 60, b et c, identiques ou différents, sont chacun zéro ou un nombre entier de 1 à 50 et la somme a + b + c est un nombre entier de 1 à 60, la quantité de polyamine mise en réaction étant d'au moins 0,1 mole par mole de dérivé succinique introduit dans la première étape. La quantité totale d'imidazoline substituée et de polyamine est de préférence de 0,8 à 1,2 mole par mole de dérivé succinique.

L'acide ou l'anhydride succinique utilisé dans le cadre de la présente invention pour préparer le constituant (B) a, habituellement, une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 200 à 3000, de préférence 500 à 2000 et le plus souvent 700 à 1500. Ces dérivés succiniques sont largement décrits dans l'art antérieur ; ils sont par exemple obtenus par l'action d'au moins une oléfine alpha ou d'un hydrocarbure chloré sur l'acide ou l'anhydride maléique. L'oléfine alpha ou l'hydrocarbure chloré utilisé dans cette synthèse peuvent être linéaires ou ramifiés, et comportent habituellement de 10 à 150 atomes de carbone, de préférence de 15 à 80 atomes de carbone et le plus souvent de 20 à 75 atomes de carbone dans leur molécule. Cette oléfine peut également être un oligomère, par exemple un dimère, un trimère ou un tétramère, ou un polymère d'une oléfine inférieure, ayant par exemple de 2 à 10 atomes de carbone, telle que l'éthylène, le propylène, le n-butène-1, l'isobutène, le n-hexène-1, le n-octène-1, le méthyl-2-heptène-1 ou le méthyl-2-propyl-5-hexène-1. Il est possible d'utiliser des mélanges d'oléfines ou des mélanges d'hydrocarbures chlorés.

A titre d'exemples d'anhydrides succiniques utilisées pour préparer le constituant (B), on peut citer l'anhydride n-octadécénylsuccinique, l'anhydride dodécénylsuccinique et les anhydrides polyisobuténylsucciniques, souvent dénommés PIBSA, ayant une masse moléculaire moyenne en nombre telle que définie ci-avant. Les 1-(2-hydroxyéthyl)-imidazolines substituées en position 2 par un radical alkyle ou alcényle ayant de 1 à 25 atomes de carbone sont habituellement des composés commerciaux ou qui peuvent être synthétisés par exemple par réaction d'au moins un acide organique avec la N-(2-hydroxyéthyl)-éthylènediamine. La réaction procède par une première étape d'amidification suivie d'une cyclisation. Les acides organiques utilisés ont habituellement de 2 à 26 atomes de carbone ; ce sont de préférence des acides aliphatiques monocarboxyliques.

A titre d'exemple on peut citer l'acide acétique, l'acide propanoïque, l'acide butanoïque, l'acide caproïque, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide cérotique et les acides gras insaturés suivant :

CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-(-CH ₂ -) ₇ -COOH	acide dodécylénique
CH ₃ -(-CH ₂ -) ₅ -CH=CH-(-CH ₂ -) ₇ -COOH	acide palmitoléique
CH ₃ -(-CH ₂ -) ₇ -CH=CH-(-CH ₂ -) ₇ -COOH	acide oléique
CH ₃ -(-CH ₂ -) ₅ -CHOH-CH ₂ -CH=CH-(-CH ₂ -) ₇ -COOH	acide ricinoléique
CH ₃ -(-CH ₂ -) ₁₀ -CH=CH-(-CH ₂ -) ₄ -COOH	acide pétrosélénique
CH ₃ -(-CH ₂ -) ₅ -CH=CH-(-CH ₂ -) ₉ -COOH	acide vaccénique
CH ₃ -(-CH ₂ -) ₄ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-(-CH ₂ -) ₇ -COOH	acide linoléique
CH ₃ -(-CH ₂ -) ₉ -CH=CH-(-CH ₂ -) ₇ -COOH	acide gadoléique
CH ₃ -(-CH ₂ -) ₉ -CH=CH-(-CH ₂ -) ₉ -COOH	acide cétoléique
CH ₃ -(-CH ₂ -) ₇ -CH=CH-(-CH ₂ -) ₁₁ -COOH	acide érucique
CH ₃ -(-CH ₂ -) ₇ -CH=CH-(-CH ₂ -) ₁₃ -COOH	acide sélacholéique

On utilisera par exemple la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-heptadécényl imidazoline, préparée par exemple à partir de l'acide oléique et de la N-(2-hydroxyéthyl)-éthylènediamine. Cette préparation est par exemple décrite dans le brevet US-A-2987515. On peut également citer à titre d'exemple la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthyl imidazoline préparée par exemple à partir de l'acide acétique et de la N-(2-hydroxyéthyl)-éthylènediamine. La 1-(2-hydroxyéthyl)-2 heptadécénylimidazoline est commercialisée par la société CIBA-GEIGY sous le nom "Amine-O" et par la société PROTEX sous le nom "Imidazoline-O".

La première étape de préparation du constituant (B) selon l'invention est habituellement effectuée par addition progressive du dérivé de l'imidazoline à une solution du dérivé succinique dans un solvant organique, à température ordinaire, puis chauffage à une température habituellement comprise entre 65 °C et 250 °C et

de préférence entre 80 °C et 200 °C. Le solvant organique utilisé dans cette préparation a un point d'ébullition compris entre 65 °C et 250 °C et est habituellement choisi manière à pouvoir permettre l'élimination de l'eau formée au cours de la condensation de l'imidazoline sur le dérivé succinique, de préférence sous forme d'un azéotrope eau-solvant organique. On utilisera habituellement un solvant organique tel que par exemple le benzène, le toluène, les xylènes, l'éthylbenzène ou une coupe d'hydrocarbures telle que par exemple la coupe commerciale SOLVESSO 150 (190-209 °C) contenant 99 % en poids de composés aromatiques. Il est possible d'utiliser des mélanges de solvants, par exemple un mélange de xylènes. La durée du chauffage après la fin de l'addition de l'imidazoline est habituellement de 0,5 à 7 heures, de préférence de 1 à 5 heures. Cette première étape sera de préférence poursuivie à la température choisie jusqu'à la fin du dégagement de l'eau formée au cours de la réaction.

La quantité d'eau éliminée au cours de cette première étape est habituellement d'environ 0,15 à 0,6 mole et le plus souvent d'environ 0,5 mole par mole d'imidazoline engagée dans la réaction. Au produit ou mélange issu de cette première étape, après refroidissement éventuel, on ajoute de préférence progressivement au moins une polyamine, de préférence diluée dans un solvant organique, puis habituellement on chauffe à une température comprise entre 65 °C et 250 °C et de préférence entre 80 °C et 200 °C. Le solvant employé dans la deuxième étape est de préférence le même que celui qui est dans la première étape et la température est également la même au cours de ces deux étapes. Les réactions sont habituellement effectuées à une température correspondant à la température de reflux. La durée de ce chauffage au cours de cette deuxième étape est habituellement de 0,1 à 7 heures et de préférence de 0,2 à 5 heures. La quantité de polyamine employée est d'au moins 0,1 mole par mole d'anhydride succinique introduite au cours de la première étape et elle est de préférence telle que la quantité totale d'imidazoline substituée et de polyamine employée dans la préparation soit de 0,8 à 1,2 mole, de préférence de 0,9 à 1,1 mole par mole de dérivé succinique. Le rapport molaire imidazoline substituée sur polyamine est de préférence de 1 : 1 à 7 : 1 et de manière la plus préférée de 1 : 1 à 3 : 1.

La quantité d'eau éliminée au cours de cette deuxième étape est habituellement telle que la quantité d'eau totale éliminée au cours des deux réactions successives représente de 0,2 à 0,7 mole par mole de dérivé succinique.

Les polyamines de formule (III) sont de préférence celles dans lesquelles R³ est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 30 atomes de carbone, Z est de préférence un groupe -NR⁵- dans lequel R⁵ représente de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 30 atomes de carbone, chacun des R⁴ indépendamment représente de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, p est un nombre entier de 2 à 4 et lorsque Z est un groupe -NR⁵- m est de préférence un nombre entier de 1 à 5.

Parmi les composés de formules (III) ci-avant on emploie avantagement ceux dans lesquels Z est -NR⁵-, R³, R⁴ et R⁵ représentent chacun un atome d'hydrogène, p est égal à 2 et m est un nombre entier de 1 à 5 ou ceux dans lesquels R³ représente un groupe hydrocarboné ayant de préférence de 5 à 24 atomes de carbone, Z représente un groupe -NR⁵- dans lequel R⁵ est un atome d'hydrogène, R⁴ représente un atome d'hydrogène, p est un nombre entier de 2 à 4, de préférence 3, et m est un nombre entier de 1 à 5, de préférence 1.

Les groupes hydrocarbonés R³ et R⁵ sont habituellement des groupes alkyles, alcényles, linéaires ou ramifiés, aryles, aryl-alkyles (aralkyles), alkyl-aryles (alkaryles) ou cycloaliphatiques. Les groupes R³ et R⁵ sont de préférence des groupes alkyles ou alcényles, linéaires ou ramifiés. Le groupe hydrocarboné R⁴ est habituellement un groupe alkyle de préférence linéaire et par exemple méthyle, éthyle, n-propyle ou n-butyle.

Comme composés spécifiques on peut citer : l'éthylènediamine, la propylènediamine, la triéthylènetétramine, la tripropylènetétramine, la tétraéthylènepentamine, la triméthylènediamine, l'hexaméthylène diamine, les triméthyl-2,2,4 et -2,4,4 hexaméthylène diamine, la di(triméthylène)triamine, les N-alkyl diamino-1,3 propane par exemple le N-dodécyldiamino-1,3 propane, le N-tétradécyldiamino-1,3 propane, le N-hexadécyldiamino-1,3 propane, le N-octadécyldiamino-1,3 propane, le N-éicosyldiamino-1,3 propane et le N-docosyldiamino-1,3 propane ; on peut également citer les N-alkyldipropylène triamines par exemple la N-héxadécyldipropylène triamine, la N-octadécyldipropylène triamine, la N-éicosyldipropylène triamine et la N-docosyldipropylène triamine ; on peut également citer les N-alcényldiamino-1,3 propane et les N-alcényldipropylène triamines par exemple le N-octadécényldiamino-1,3 propane, le N-héxadécényldiamino-1,3 propane, le N-dodécényldiamino-1,3 propane, le N-octadécényldiamino-1,3 propane et le N-docosényldiamino-1,3 propane. On peut citer à titre d'exemples de diamines N,N disubstituées le N,N-diéthyl diamino-1,2 éthane, le N,N-diisopropyl diamino-1,2 éthane, le N,N-dibutyl diamino-1,2 éthane, le N,N-diéthyl diamino-1,4 butane, le N,N-diméthyl diamino-1,3 propane, le N,N-diéthyl diamino-1,3 propane, le N,N-diocetyl diamino-1,3 propane, le N,N-didécyl diamino-1,3 propane, le N,N-didodécyl diamino-1,3 propane, le N,N-ditétradécyl diamino-1,3 propane, le N,N-dihéxadécyl diamino-1,3 propane, le N,N-dioctadécyl diamino-1,3 propane, la N,N-didodécyldipropylène triami-

ne, la N,N-ditétradécyldipropylène triamine, la N,N-dihexadécyldipropylène triamine, la N,N-dioctadécyldipropylène triamine, le N-méthyl, N-butyl diamino-1,2 éthane, le N-méthyl N-octyl diamino-1,2 éthane, le N-éthyl, N-octyl diamino-1,2 éthane, le N-méthyl, N-décyl diamino-1,2 éthane, le N-méthyl N-dodécyl diamino 1,3 propane, le N-méthyl, N-hexadécyl diamino-1,3 propane et le N-éthyl N-octadécyl diamino-1,3 propane.

A titre d'exemples d'étheramines on peut citer le N-(octyloxy-3 propyl)diamino-1,3 propane, le N-(décyloxy-3 propyl)diamino-1,3 propane, le N- [(triméthyl-2,4,6 décyl)oxy-3 propyl] diamino- 1,3 propane.

Il doit être entendu qu'il est possible de mettre en jeu comme composé polyaminé un ou plusieurs composés répondant à la formule (III) et/ou (IV). Comme exemples spécifiques de mélange de composés répondant à la formule (III) on peut citer :

les coupes de diamines grasses répondant à la formule $R^3-NH-(-CH_2-)_3-NH_2$ dont les groupes R^3 sont des radicaux hydrocarbonés aliphatiques en C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20} et C_{22} , en proportions molaires approximatives données dans le tableau I ci-après.

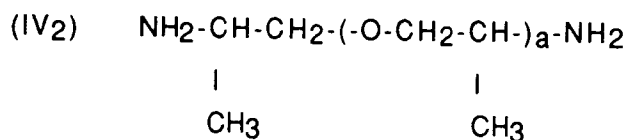
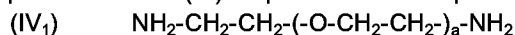
TABLEAU I

chaînes alkyles	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈₋₁ *	C ₂₀	C ₂₂
Coupe									
A	0 %	0 %	0 %	1 %	28 %	71 %	0 %	0 %	0 %
B	0 %	0 %	0 %	1 %	5 %	42 %	0 %	12 %	40 %
C	3 %	6 %	56 %	18 %	10 %	2 %	5 %	0 %	0 %
D	0 %	0 %	0 %	0 %	16 %	4,9 %	79,1 %	0 %	0 %
E	0 %	0 %	0 %	2,3 %	31,8 %	24,2 %	39 %	2,7 %	0 %

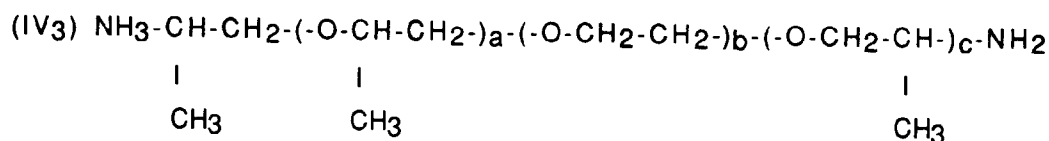
*C₁₈₋₁ chaîne comportant une insaturation éthylénique.

Les polyamines de formules (IV) sont de préférence celles dans lesquelles R^3 et R^5 représentent chacun un atome d'hydrogène, D, E, F et G, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkylène ayant de 2 à 4 atomes de carbone par exemple éthylène, triméthylène, méthyléthylène, tétraméthylène, méthyltriméthylène, méthyl-1 triméthylène et méthyl-2 triméthylène, a est un nombre entier de 1 à 60 et b et c sont égaux à zéro ou a est un nombre entier de 1 à 59, c est zéro ou un nombre entier tel que la somme a + c soit de 1 à 59 et b est un nombre entier de 1 à 50, avec dans chaque cas la somme a + b + c égale à un nombre entier de 1 à 60.

Comme composés spécifiques de formule (IV) on peut citer ceux répondant aux formules :



dans lesquelles a est 2, 3, 5, 6 ou environ 33



dans laquelle b est environ égal à 8, 9, 15, 16 ou 40 et a + c est environ 2 ou 3.

Ces produits sont en particulier commercialisés par la société TEXACO Chemical sous le nom Jeffamine EDR 148 pour le produit de formule (IV1) dans laquelle $a = 2$, Jeffamine D-230 pour un produit de formule (IV2) de masse moléculaire moyenne en nombre de 230, Jeffamine D-400 pour un produit de formule (IV2) de masse moléculaire moyenne en nombre de 400, Jeffamine D-2000 pour un produit de formule (IV2) de masse moléculaire moyenne en nombre de 2000, Jeffamine ED-600 pour un produit de formule (IV3) de masse moléculaire moyenne en nombre de 600, Jeffamine ED-900 pour un produit de formule (IV3) de masse moléculaire moyenne en nombre de 900 et Jeffamine ED-2001 pour un produit de formule (IV3) de masse moléculaire moyenne en nombre de 2000.

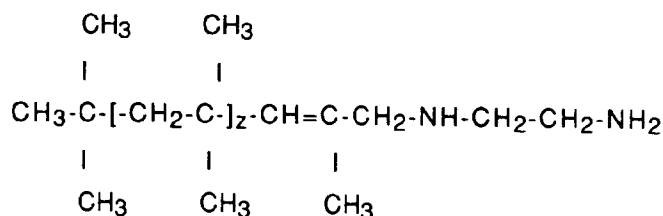
Les produits décrits par la demanderesse dans le brevet US-A-4375974 et utilisables, dans le cadre de la présente invention comme constituant (B) sont ceux résultant de la réaction d'au moins une polyamine, ayant au moins un groupe amino primaire et répondant à la formule générale (III) ci-avant, sur au moins un dérivé succinique tels que ceux décrits ci-avant, ladite réaction étant effectuée dans des conditions de formation et d'élimination de l'eau de réaction. Le plus souvent la réaction est effectuée à une température d'environ 120 °C à environ 200 °C avec un rapport molaire amine sur dérivé succinique d'environ 0,9 : 1 à environ 1,2 : 1. Cette réaction peut être effectuée en l'absence de solvant ou en présence d'un solvant tels que par exemple un hydrocarbure aromatique ou une coupe d'hydrocarbures ayant un point d'ébullition d'environ 70 °C à environ 250 °C.

Le constituant (B) selon la présente invention peut aussi être choisi dans le groupe formé par les polyisobutènes, les polyisobutène-amines, les mélanges de ces deux types de composés. Les polyoléfiniques employées peuvent être des polymères ou des copolymères ou les dérivés aminés ou hydrogénés correspondant formés à partir d'hydrocarbures ayant de 2 à 10 atomes de carbone dans leur molécule. Ces composés polymériques sont habituellement préparés à partir de composés monooléfiniques ou dioléfiniques et ont habituellement une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 500 à 10 000 souvent d'environ 500 à 3500 et de préférence d'environ 650 à 2600. Le plus souvent les composés de départ employés pour fabriquer ces polymères sont des oléfines ayant de 2 à 6 atomes de carbone dans leur molécule, telles que par exemple l'éthylène, le propylène, l'isopropylène, le butène, l'isobutène, l'amylène, l'héxylène, le butadiène et l'isoprène. On utilise très fréquemment le propylène, l'isopropylène, le butène et l'isobutène. Les autres polyoléfiniques qui peuvent également être employées sont celles obtenues par craquage de polymères ou de copolymères oléfiniques de poids moléculaire élevés en composés ayant une masse moléculaire dans la gamme de poids moléculaire mentionnée ci-avant.

A titre d'exemple non limitatifs de composés spécifiques que l'on utilise fréquemment on peut citer les polypropylènes de masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 750 à 1000 et par exemple d'environ 800, les polyisobutènes de masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 1000 à 1500 et par exemple d'environ 1300.

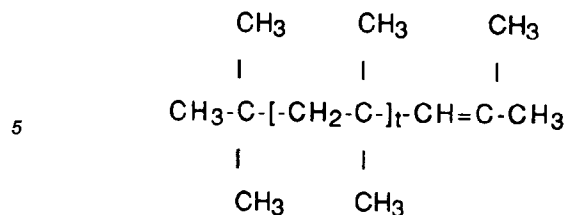
Dans une autre réalisation préférée selon la présente invention le constituant (B) est un mélange comprenant une proportion majoritaire de polyisobutène-éthylène-diamine et une proportion minoritaire de polyisobutène. Ce mélange est le plus souvent employé dissous dans un solvant hydrocarboné de manière à faciliter son incorporation dans le carburant. La proportion de polymère aminé au sein de ce mélange est habituellement d'environ 50 % à environ 80 % en poids et par exemple d'environ 60 % en poids et la proportion de polymère hydrocarboné est habituellement d'environ 5 % à environ 30 % en poids et de préférence d'environ 10 % à environ 25 % en poids.

La polyisobutène éthylène diamine est un composé de formule générale :



dans laquelle z est un nombre d'environ 10 à environ 40, de préférence d'environ 30 à environ 35 et par exemple d'environ 33.

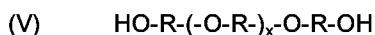
Le polyisobutène est un composé de formule générale :



10 dans laquelle t est un nombre d'environ 10 à environ 40, de préférence d'environ 30 à environ 35 et par exemple d'environ 33.

Le solvant employé pour dissoudre les composés polymériques et faciliter leur incorporation au carburant est le plus souvent un distillat aromatique léger. On peut employer en tant que constituant (B) comprenant, dissous dans un distillat aromatique léger, un polyisobutène et un polyisobutène-éthylène-diamine tels que
15 décrits ci-avant le produit vendu par la société CHEVRON CHEMICAL COMPANY sous le nom commercial ORONITE OGA-472. L'ORONITE OGA-472 est une composition comprenant approximativement 60 % en poids de polyisobutène-éthylène-diamine, approximativement 27 % en poids de polyisobutène et approximativement 13 % en poids de distillat aromatique léger comprenant du xylène et des alkylbenzènes en C₉.

Dans une forme préférée de réalisation de la présente invention les formulations contiennent en outre au moins un constituant (C) choisi dans le groupe formé par les huiles lubrifiantes minérales ou synthétiques et les polyglycols, solubles dans ledit carburant, de masse moléculaire moyenne en nombre de 480 à 2 100 et de formule générale (V) :



dans laquelle chacun des groupes R indépendamment représente un groupe hydrocarboné ayant de 2 à 6 atomes de carbone et x représente le degré moyen de polymérisation. Ces polyglycols sont par exemple ceux
25 décrits par la demanderesse dans la demande de brevet européen EP-A-349369.

Dans une forme avantageuse de réalisation le constituant C est un polyglycol, ayant un indice de polydispersité d'environ 1 à environ 1,25 et de préférence d'environ 1 à 1,15, de formule générale (V) dans laquelle chacun des groupes R indépendamment représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 4
30 atomes de carbone, de préférence un groupe éthylène ou propylène.

Parmi les polyglycols de formule générale (V) particulièrement préférés, on peut citer ceux dans lesquels chacun des groupes R représente un groupe propylène de formule :



Le polyglycol employé est de préférence un polyglycol de masse moléculaire moyenne en nombre de 600 à 1 800 et le plus souvent de 650 à 1 250.

Parmi les huiles lubrifiantes minérales ou synthétiques que l'on peut employer comme constituant (C) on peut citer à titre d'exemple non limitatifs pour les huiles minérales l'huile 600 NS dont les principales caractéristiques seront données ci-après, et pour les huiles lubrifiantes synthétiques les éthers et les esters de polyols et en particulier les éthers de polyoxyalkylène glycols.

Les formulations selon l'invention sont en particulier utilisables comme additif ayant une bonne activité 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 formulations sont en outre utilisables comme additif multifonctionnel ayant en particulier de bonnes propriétés anti-ORI et détergente-dispersantes pour 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 formulations 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 2000 ppm.

Dans les formulations selon la présente invention le rapport pondéral du constituant (A) au constituant (B) [(A)/(B)] est habituellement d'environ 0,05 : 1 à environ 2 : 1 et de préférence d'environ 0,1 : 1 à environ 1 : 1. Lorsque la formulation comprend également un constituant (C) le rapport pondéral du constituant (B) au constituant (C) [(B)/(C)] est habituellement d'environ 0,1 : 1 à environ 5 : 1 et de préférence d'environ 0,2 : 1 à environ 2 : 1.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur de 2 litres, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'un système de régulation de température, on charge 715 g (0.5 mole) de mono-alkyl-éther 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, 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 est limpide.

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.

EXEMPLE 2

Dans un réacteur de 2 litres, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'un système de régulation de température, on charge 629 g (0.44 mole) de monoéther de polyoxyalkylèneglycol VG 95 et 0.57 g d'acide sulfurique concentré. Le réacteur est porté à 185 °C sous agitation pendant 30 minutes puis 23.7 g (0.24 mole) d'anhydride maléïque sont ajoutés lentement. Le mélange est maintenu à 185 °C pendant 28 heures. On obtient une composition dont l'indice d'acide évalué suivant la norme AFNOR T 60112 et corrigé de la masse moléculaire (IAC) est de 15300.

EXEMPLE 3 (Composition détergente)

1018 g d'anhydride polyisobuténysuccinique (PIBSA), résultant de la condensation de polyisobutène (polyisobutène de masse moléculaire moyenne en nombre de 920), sur l'anhydride maléïque (le dosage des fonctions anhydride de ce produit montre que l'on a 0,7 fonction anhydride par mole théorique de PIBSA) et 1018 g de xylène sont chargés dans un réacteur de 2 litres muni d'une agitation mécanique, d'un séparateur de Dean-Stark et d'un système de régulation de température.

On procède ensuite, à température ambiante et sous agitation, à l'addition goutte à goutte de 148 g (0,423 mole) de 1-(2-hydroxy-éthyl)-2-heptadécényl imidazoline diluée dans 148 g de xylène. L'addition est effectuée en 30 minutes et accompagnée d'une augmentation rapide de température du mélange réactionnel d'environ 5 °C. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 3 heures avec élimination d'eau réactionnelle par distillation azéotropique. La quantité d'eau recueillie est de 2,3 ml (millilitre) L'état d'avancement de la réaction peut également être suivi par spectrométrie infrarouge au niveau de la bande d'absorption de la fonction imine à 1660 cm^{-1} qui disparaît progressivement au cours de la réaction.

La température du réacteur est diminuée jusqu'à 50 °C puis maintenue à cette valeur durant le temps de l'addition progressive (goutte à goutte) de 56 g (0,297 mole) de tétraéthylènepentamine diluée dans 49 g de xylène. A la fin de cette addition le mélange est à nouveau porté à reflux pendant 15 minutes. Il se produit de nouveau une élimination d'eau. La quantité totale d'eau recueillie au cours de ces deux étapes de réaction est de 7,2 ml Le spectre infrarouge montre deux bandes d'absorption (1710 cm^{-1} et 1770 cm^{-1}) caractéristique de la fonction succinimide avec un épaulement (1740 cm^{-1}) caractéristique de la fonction ester.

On obtient ainsi une solution, à 50 % en poids de matière active, dans le xylène, d'une composition dont l'analyse élémentaire fait apparaître une teneur en azote de 2,55 % en poids.

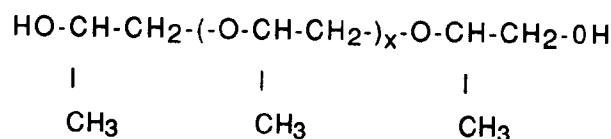
EXEMPLE 4

On prépare des solutions, dans le xylène, de formulations F1 à F5 comprenant diverses quantités pondérales des constituants (A), (B) et (C) définis ci-après. Le constituant (A) est formé par l'une des compositions obtenues dans les exemples 1 et 2.

Le constituant (B) est formé par la composition obtenue dans l'exemple 3 ou encore par une composition de type polymérique et, de préférence, celle de type polyisobutène-éthylène-diamine et polyisobutène telle que l'une de celles décrites dans les documents de brevets EP-A-327097, US-A-4141693, US-A-4028065 et US-A-3966429. Dans ce cas le constituant (B) sera désigné ci-après par les initiales PBA ; ce constituant est alors la composition vendue par la compagnie CHEVRON CHEMICAL sous la dénomination ORONITE OGA -472

comprenant approximativement 60 partie en poids de polyisobutène-éthylène-diamine, 13 partie en poids de polyisobutène et 27 partie en poids d'un distillat aromatique léger comprenant du xylène et des alkylbenzènes ayant 9 atomes de carbone dans leur molécule.

Le constituant (C) est soit un polypropylèneglycol de formule :



dont la masse moléculaire moyenne en nombre est de 922 ($x = 13,6$) et dont la polydispersité est de 1,1, soit encore, une huile lubrifiante minérale ou synthétique. De préférence, on considère l'huile minérale de base 600 NS bien connue de l'homme du métier et caractérisée par les spécifications intersyndicales françaises suivantes :

- viscosité cinématique à 40 °C comprise entre 109 et 124 centiStokes (cSt)
- indice de viscosité minimum de 95
- point d'écoulement maximum de - 9 °C
- indice d'acide maximum de 0,05.

La formulation F1 selon la présente invention contient le constituant (A) formé par la composition obtenue dans l'exemple 1, le constituant (B) formé par la composition obtenue dans l'exemple 3 et le constituant (C) formé par le polypropylèneglycol décrit ci-avant. Ces constituants sont utilisés dans un rapport pondéral, en terme de matière active, A : B : C de 1:5:5.

La formulation F2 (formulation de comparaison) contient le constituant (B) formé par la composition obtenue dans l'exemple 3 ainsi que le constituant (C) formé par le polypropylèneglycol décrit ci-avant, mais pas de constituant (A). Le rapport pondéral en matière active B : C est de 1 : 1.

La formulation F3 (formulation de comparaison) contient le constituant (B) désigné par les initiales PBA ainsi que le constituant (C) formé par l'huile minérale 600 NS dans un rapport pondéral en matière active B : C de 1 : 3.

La formulation F4 selon la présente invention contient le constituant (A) formé par la composition obtenue dans l'exemple 1, le constituant (B) désigné par les initiales PBA et le constituant (C) formé par l'huile minérale 600 NS, dans un rapport pondéral en matière active A : B : C de 1 : 2 : 6.

La formulation F5 selon la présente invention contient le constituant (A) formé par la composition obtenue dans l'exemple 2, le constituant (B) formé par la composition obtenue dans l'exemple 3 et le constituant (C) formé par le polypropylèneglycol, dans un rapport pondéral en matière active A : B : C de 1 : 5 : 5.

EXEMPLE 5

Une série d'essais est effectuée de manière à évaluer les propriétés de contrôle de l'augmentation d'exigence en octane des diverses formulations d'additifs décrites dans l'exemple 4 dans un carburant sans plomb. 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 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 tr/min (tours par minute) sous une charge de 58 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 200 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 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 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 nou-

velle mesure des exigences en octane de chaque cylindre est réalisée comme ci-dessus. La moyenne des 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).

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

10 Le carburant utilisé dans ces évaluations est un supercarburant sans plomb, d'indice d'octane moteur de 87 et d'indice d'octane recherche de 99. Ce supercarburant a un point initial de distillation de 32 °C et un point final de distillation de 217 °C ; il comprend en volume :

- 29 % aromatiques
- 13 % d'oléfines
- 58 % de composés saturés (paraffines + naphténiques).

15 Les additifs sont ajoutés au carburant de manière à obtenir une concentration, en poids de matière active dans le carburant additivé, précisée pour chaque exemple dans le tableau II ci-après qui donne les résultats obtenus.

20

TABLEAU II

CARBURANT ADDITIVE	QUANTITE ADDITIF	ORI EN FIN D'ESSAI		ORD PAR RAPPORT AU CARBURANT SEUL	
		2000 tr/min	3500 tr/min	2000 tr/min	3500 tr/min
* Carburant seul	0 ppm	5,6	4,7		
Carburant + Formulation F1	660 ppm	2,5	2,0	3,1	2,7
* Carburant + Formulation F2	600 ppm	4,1	4,0	1,5	0,7
	660 ppm	4,0	3,9	1,6	0,8
* Carburant + Formulation F3	800 ppm	7,2	4,9	- 1,6	- 0,9
Carburant + Formulation F4	900 ppm	5,2	4,5	0,4	0,2
	800 ppm	5,0	4,3	0,6	0,4

45 * Comparaison

EXEMPLE 6

50 Une nouvelle série d'essais est effectuée de manière à évaluer les propriétés de contrôle de l'augmentation d'exigence en octane des formulations d'additifs préparées dans l'exemple 4. Les essais ont été réalisés en suivant la procédure décrite dans l'exemple 5. Dans ces exemples, la durée des essais a été fixée à 100 heures et le carburant employé est un carburant additivé en alkyle de plomb à 0,15 g de plomb par litre, comprenant en volume :

- 55
- 27 % d'aromatiques
 - 14 % d'oléfines
 - 59 % de composés saturés (paraffines + naphténiques).

Ce carburant, d'indice d'octane moteur de 86 et d'indice d'octane recherche de 99, a un point initial de

distillation de 34 °C et un point final de distillation de 185 °C.

Les compositions sont ajoutées au carburant de manière à obtenir une concentration, en poids de la matière active dans le carburant additivé précisée pour chaque exemple dans le tableau III ci-après qui donne les résultats obtenus :

5

TABLEAU III

10

15

20

25

CARBURANT ADDITIVE	QUANTITE ADDITIF	ORI EN FIN D'ESSAI		ORD PAR RAPPORT AU CARBURANT SEUL	
		2000 tr/min	3500 tr/min	2000 tr/min	3500 tr/min
* Carburant seul	0 ppm	3,8	5,0		
Carburant + Formulation F1	660 ppm	1,6	3,5	2,2	1,5
Carburant + Formulation F5	660 ppm	3,1	2,0	0,7	3,0
* Carburant + Formulation F2	660 ppm	3,7	4,3	0,1	0,7

* Comparaison

30

EXEMPLE 7

35

On procède à l'évaluation des propriétés de détergence 'carburateur' des formulations F1 et F2 préparées dans l'exemple 4. La procédure d'essai moteur est effectuée en suivant la norme européenne R5-CEC-F03-T-81. Les résultats sont exprimés en terme de mérite de zéro à dix. Un mérite 10 correspond à un carburateur propre et un mérite 0 à un carburateur très encrassé. Les formulations sont ajoutées au carburant de manière à obtenir une concentration en poids de matière active dans le carburant additivé précisée pour chaque exemple dans le tableau IV ci-après qui donne les résultats obtenus :

40

TABLEAU IV

45

50

CARBURANT ADDITIVE	QUANTITE ADDITIF	MERITE
* Carburant seul	0 ppm	4,1
Carburant + Formulation F1	660 ppm	9,7
* Carburant + Formulation F2	660 ppm	9,6

55

* Comparaison

Le carburant utilisé dans ces évaluations est un supercarburant sans plomb d'indice d'octane moteur de 85,3 et d'indice d'octane recherche de 96,7. Ce supercarburant a un point initial de distillation de 36 °C et un

point final de distillation de 203 °C.

Ce supercarburant comprend en volume :

- 48,5 % de composés saturés (paraffines + naphténiques)
- 9,8 % d'oléfines
- 28,7 % d'aromatiques
- 13 % de méthyltertiobutyléther.

EXEMPLE 8

Une nouvelle série d'essais est effectuée de manière à évaluer les propriétés de détergence "carburateur" des formulations F1 et F2 préparées dans l'exemple 4.

Les essais ont été réalisés en suivant la procédure indiquée dans l'exemple 7. Le carburant employé dans ces essais est un supercarburant additivé en alkyles de plomb à 0,15 g de plomb par litre, comprenant en volume :

- 32 % d'aromatiques
- 12 % d'oléfines
- 56 % de composés saturés (paraffines + naphténiques).

Ce carburant d'indice d'octane moteur de 86 et d'indice d'octane recherche de 96, a un point initial de distillation de 31 °C et un point final de distillation de 202 °C.

Les formulations sont ajoutées au carburant de manière à obtenir une concentration, en poids de matière active dans le carburant additivé, précisée pour chaque exemple dans le tableau V ci-après qui donne les résultats obtenus :

TABLEAU V

CARBURANT ADDITIVE	QUANTITE ADDITIF	MERITE
* Carburant seul	0 ppm	4,2
Carburant + Formulation F1	660 ppm	9,7
* Carburant + Formulation F2	660 ppm	9,7

* Comparaison

EXEMPLE 9

On procède à l'évaluation des propriétés de détergence "injecteurs" des formulations F1 et F2 préparées dans l'exemple 4.

La procédure d'essai moteur est effectuée en suivant la méthode IFP-TAE 187 établie par l'Institut Français du Pétrole telle que décrite ci-après.

Les essais sont réalisés sur banc moteur Peugeot XU5JA suivant une procédure cyclique d'une durée totale de 150 heures correspondant à la répétition du cycle suivant :

- 15 minutes de fonctionnement à 3000 tr/min sous une charge de 18 kiloWatt (kW)
- 45 minutes d'arrêt moteur.

Le débit de chaque injecteur est mesuré en début et en fin d'essai afin d'évaluer le pourcentage de restriction de débit induit par l'encrassement des injecteurs.

Le carburant employé dans ces essais est un supercarburant additivé en alkyles de plomb à 0,4 g de plomb par litre, comprenant en volume :

- 31,5 % d'aromatiques
- 18,8 % d'oléfines
- 49,7 % de composés saturés (paraffines + naphténiques).

Ce carburant d'indice d'octane moteur de 85,7 et d'indice d'octane recherche de 97,5, a un point initial de distillation de 33 °C et un point final de distillation de 197 °C.

Les formulations sont ajoutées au carburant de manière à obtenir une concentration, en poids de matière active dans le carburant additivé, précisée pour chaque exemple dans le tableau VI ci-après qui donne les résultats obtenus :

TABLEAU VI

CARBURANT ADDITIVE	QUANTITE ADDITIF	POURCENTAGE DE RESTRICTION DEBIT INJECTEUR A 150 HEURES (MESURE A 6000 tr/min)
* Carburant seul	0 ppm	18,6 %
Carburant + Formulation F1	660 ppm	0,2 %
* Carburant + Formulation F2	660 ppm	0,3 %

* Comparaison

EXEMPLE 10

Une série d'essais est effectuée de manière à évaluer les propriétés de détergence "soupapes d'admission" des formulations F1, F2, F3 et F4 préparées dans l'exemple 4.

La procédure d'essai moteur suivie est celle décrite dans la littérature publiée par la S.A.E. (initiales anglaises de Society of Automotive Engineers) sous la référence SAE 892121 (1989).

Les essais sont réalisés sur un groupe électrogène Honda équipé d'une génératrice (240 Volt, 5500 Watt) entraînée par un moteur bicylindre de 359 cm³ à 4 temps et à soupapes culbutées.

Chaque essai est mené pendant une durée de 80 heures suivant la procédure cyclique suivante :

- 1 heure de fonctionnement avec un débit génératrice de 1 500 W (quart de charge)
- 1 heure de fonctionnement avec un débit génératrice de 2 500 W (demi-charge).

Au départ de chaque test, le moteur est conditionné avec des soupapes neuves que l'on pèse. En fin d'essai, les soupapes sont démontées, lavées à l'hexane, séchées, puis pesées après élimination physique (par grattage) des dépôts formés sur la soupape côté chambre de combustion. Les résultats présentés ci-après donnent la moyenne des dépôts en poids rapportée à une soupape, calculée à partir du poids de dépôts mesuré, sur la tulipe de chaque soupape d'admission, par différence entre le poids de ladite soupape neuve et le poids de ladite soupape à la fin de chaque essai après élimination des dépôts côté chambre de combustion.

Le carburant utilisé dans ces évaluations est un supercarburant sans plomb identique à celui décrit dans l'exemple 5.

Les formulations sont ajoutées au carburant de manière à obtenir une concentration, en poids de matière active dans le carburant additivé, précisée pour chaque exemple dans le tableau VII ci-après donnant les résultats obtenus.

TABLEAU VII

CARBURANT ADDITIVE	QUANTITE ADDITIF	MOYENNE DES DEPOTS EN mg	POURCENTAGE REDUCTION DEPOTS/CARBURANT SEUL
* Carburant seul	0 ppm	8 2	-
Carburant + Formulation F1	660 ppm	4	95 %
* Carburant + Formulation F2	660 ppm	5	94 %
* Carburant + Formulation F3	800 ppm	4	95 %
Carburant + Formulation F4	800 ppm	4	95 %

* Comparaison

EXEMPLE 11

On procède à l'évaluation des propriétés anti-corrosion des Formulations F1 à F4 préparées dans l'exemple 4. 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).

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 l'exemple 5.

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 VIII ci-après donnant les résultats obtenus:

TABLEAU VIII

CARBURANT ADDITIVE	QUANTITE ADDITIF	% DE SURFACE CORRODEE
* Carburant seul	0 ppm	100
Carburant + Formulation F1	660 ppm	0
* Carburant + Formulation F2	660 ppm	0
* Carburant + Formulation F3	800 ppm	5
Carburant + Formulation F4	800 ppm	0

* Comparaison

EXEMPLE 12

Des essais sont réalisés de façon à évaluer les propriétés anticorrosion des formulations selon l'invention préparées dans l'exemple 4. Les essais sont réalisés de manière similaire à celle décrite dans l'exemple 11 (température 60 °C, durée 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
. 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, précisée pour chaque exemple dans le tableau IX ci-après résumant les résultats obtenus :

TABLEAU IX

5	CARBURANT ADDITIVE	QUANTITE ADDITIF	% DE SURFACE CORRODEE
	* Carburant seul	0 ppm	100
10	Carburant + Formulation F1	660 ppm	0
	* Carburant + Formulation F4	900 ppm	0

15

* Comparaison

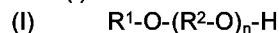
20 L'analyse des résultats obtenus dans les exemples précédents montre que les formulations selon la présente invention permettent de limiter très significativement l'augmentation d'exigence en octane des moteurs à allumage commandé et possède des qualités d'additifs détergents du système d'admission ainsi que d'anti-corrosion.

Ces compositions employées dans un carburant Diesel possèdent également des propriétés anti-corrosion.

25

Revendications

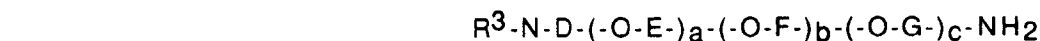
30 **1** - Formulation d'additifs, notamment pour carburants, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un constituant (A) et au moins un constituant (B), ledit constituant (A) consistant en au moins une composition comprenant les produits résultant de la réaction d'au moins un composé dicarboxylique (D), dont les fonctions carboxyliques sont séparées par au plus 6 atomes de carbone, sur au moins un monoéther de glycol ou de polyoxyalkylèneglycol (E) de formule générale (I) :



35 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 60 ; et ledit constituant (B) consistant en au moins un produit détergent-dispersant.

40 **2** - Formulation selon la revendication 1 dans laquelle le constituant B est choisi dans le groupe formé par les polyoléfines, les polyisobutène-amines, les mélanges de ces types de composés, les produits résultant de la réaction dans une première étape d'au moins un dérivé succinique choisi dans le groupe formé par les acides et les anhydrides alcénysucciniques et les acides et les anhydrides polyalcénysucciniques sur au moins une 1-(2-hydroxyéthyl-)imidazoline substituée en position 2 par un radical alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 25 atomes de carbone, le rapport molaire imidazoline/dérivé succinique étant de 0,1:1 à 0,9:1, ladite étape étant effectuée dans des conditions telles que l'on forme et que l'on élimine au moins 0,15 mole d'eau par mole d'imidazoline engagée ; et dans une deuxième étape de la réaction du produit issu de la

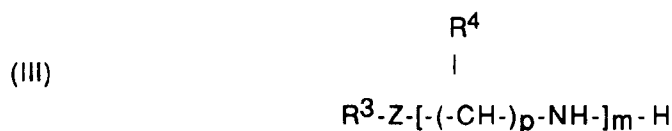
45 première étape sur au moins une polyamine répondant à l'une des formules générales suivantes :



55

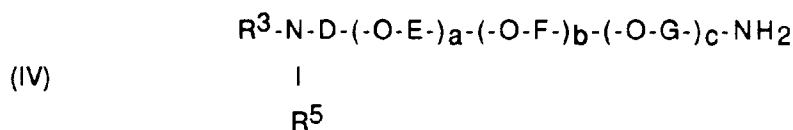
dans lesquelles R³ représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 60 atomes de carbone, Z est choisi parmi les groupes -O-, et -NR⁵- dans lesquels R⁵ représente un atome d'hydrogène ou groupe hydrocarboné ayant de 1 à 60 atomes de carbone, R³ et R⁵ pouvant former ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un hétérocycle, chacun des R⁴ indépendamment représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 4 atomes de carbone, p est un nombre entier de 2 à 6, m est un nombre entier de 1 à 10 lorsque Z est -NR⁵- et un nombre entier de 2 à 10 lorsque Z est -O-, D, E, F et G, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné divalent ayant de 2 à 6 atomes de carbone, a est un nombre entier de 1 à 60, b et c, identiques ou différents, sont chacun zéro ou un nombre entier de 1 à 50 et la somme a + b + c est un nombre entier de 1 à 60, la quantité de polyamine mise en réaction étant d'au moins 0,1 mole par mole de dérivé succinique introduit dans la première étape et les produits résultant de la réaction, dans des conditions de formation et d'élimination de l'eau de réaction, d'au moins un dérivé succinique choisi dans le groupe formé par les acides et les anhydrides alcénysucciniques et les acides et les anhydrides polyalcénysucciniques sur au moins une amine de formule générale (III).

3 - Formulation selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le constituant B est choisi dans le groupe formé par les produits résultant de la réaction dans une première étape d'au moins un dérivé succinique choisi dans le groupe formé par les anhydrides alcénysucciniques ou polyalcénysucciniques de masse moléculaire moyenne en nombre de 200 à 3000 sur au moins une 1-(2-hydroxyéthyl)-imidazoline substituée en position 2 choisie dans le groupe formé par la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-heptadécénylimidazoline et la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthylimidazoline ; et dans une deuxième étape de la réaction du produit issu de la première étape sur au moins une polyamine répondant à la formule générale (III) :



dans laquelle R³ et R⁴ représentent chacun un atome d'hydrogène, Z représente un groupe -NR⁵- dans lequel R⁵ représente un atome d'hydrogène, p est égal à 2 et m est un nombre entier de 1 à 5.

4 - Formulation selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le constituant B est choisi dans le groupe formé par les produits résultant de la réaction dans une première étape d'au moins un dérivé succinique choisi dans le groupe formé par les anhydrides alcénysucciniques ou polyalcénysucciniques de masse moléculaire moyenne en nombre de 200 à 3000 sur au moins une 1-(2-hydroxyéthyl)-imidazoline substituée en position 2 choisie dans le groupe formé par la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-heptadécénylimidazoline et la 1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthylimidazoline ; et dans une deuxième étape de la réaction du produit issu de la première étape sur au moins une polyamine répondant à la formule générale (IV) :



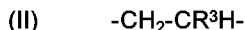
dans laquelle R³ et R⁵ représentent chacun un atome d'hydrogène, D, E, F et G, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné divalent ayant de 2 à 4 atomes de carbone, a est un nombre entier de 1 à 60 et b et c sont égaux à zéro ou a est un nombre entier de 1 à 59, c est zéro ou un nombre entier tel que la somme a + c soit de 1 à 59 et b est un nombre entier de 1 à 50, la somme a + b + c étant dans tous les cas un nombre entier de 1 à 60.

5 - Formulation selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le constituant B est choisi dans le groupe formé par les produits résultant de la réaction d'au moins un dérivé succinique choisi dans le groupe formé par les anhydrides alcénysucciniques ou polyalcénysucciniques de masse moléculaire moyenne en nombre de 200 à 3000 sur au moins une amine de formule générale (III) dans laquelle R³ et R⁴ représentent chacun un atome d'hydrogène, Z représente un groupe -NR⁵- dans lequel R⁵ représente un atome d'hydrogène, p est égal à 2 et m est un nombre entier de 1 à 5 ladite réaction étant effectuée à une température d'environ 120 °C à environ 200 °C avec un rapport molaire amine sur dérivé succinique d'environ 0,9 : 1 à environ 1,2 : 1.

6 - Formulation selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le constituant B est choisi dans le groupe formé par les polyisobutènes, les polyisobutène-amines, les mélanges de ces types de composés et de préférence par les mélanges contenant une proportion minoritaire de polyisobutènes et une proportion majoritaire de po-

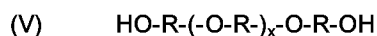
lyisobutène-éthylène-diamines.

7 - Formulation selon l'une des revendications 1 à 6 dans laquelle le constituant A consiste en au moins une composition comprenant les produits résultant de la réaction d'au moins un composé dicarboxylique (D) choisi dans le groupe formé par les acides oxalique, malonique, succinique, glutarique, adipique, pimélique, subérique, fumarique, maléïque, glutaconique, muconique, citraconique, mésaconique, itaconique et phtalique ou de l'un de leurs dérivés, sur au moins un monoéther de glycol ou de polyoxyalkylèneglycol (E) de formule générale (I) dans laquelle R¹ est choisi parmi les groupes alkyles, aryles, arylalkyles et alkylaryles, et R² est un groupe alkylène, ayant de 2 à 5 atomes de carbone, de formule générale (II) :



dans laquelle R³ représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle ou un groupe propyle, ladite réaction étant effectuée à une température d'environ 100 °C à environ 210 °C, avec un rapport molaire du composé E au composé D 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.

8 - Formulation selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un constituant (C) choisi dans le groupe formé par les huiles lubrifiantes minérales ou synthétiques et les polyglycols, solubles dans ledit carburant, de masse moléculaire moyenne en nombre de 480 à 2100 et de formule générale (V) :



dans laquelle chacun des groupes R indépendamment représente un groupe hydrocarboné ayant de 2 à 6 atomes de carbone et x représente le degré moyen de polymérisation.

9 - Formulation selon la revendication 8 dans laquelle le constituant (C) est un polyglycol, ayant un indice de polydispersité d'environ 1 à environ 1,25, de formule générale (V) dans laquelle chacun des groupes R indépendamment représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 4 atomes de carbone de préférence un groupe éthylène ou propylène.

10 - Utilisation d'une formulation d'additifs selon l'une des revendications 1 à 9 comme additif pour 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.

11 - Utilisation d'une formulation d'additifs selon l'une des revendications 1 à 9 comme additif pour un carburant employé dans les moteurs à allumage commandé.

12 - Utilisation selon la revendication 8 ou 9 dans laquelle on ajoute de 10 à 10 000 ppm en poids de la formulation d'additifs dans le carburant.

13 - Utilisation selon la revendication 12 dans laquelle la formulation comprend les constituants (A) et (B) dans un rapport pondéral (A)/(B) d'environ 0,05 : 1 à environ 2 : 1.

14 - Utilisation selon la revendication 13 dans laquelle la formulation comprend en outre un constituant (C) en quantité pondérale telle que le rapport pondéral (B)/(C) soit d'environ 0,1 : 1 à environ 5 : 1.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 2335

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	FR-A-2 405 987 (LUBRIZOL) * page 4, ligne 27 - page 5, ligne 35; revendications 1,2; exemple D * * page 10, ligne 11 - ligne 19 * * page 18, ligne 2 - ligne 28 *	1,2,10	C10L1/14
Y	---	5,7	
Y	GB-A-1 465 700 (I.C.I.) * le document en entier *	7	
Y	---		
Y	EP-A-0 294 045 (EXXON) * page 6, ligne 35 - page 9, ligne 30 *	5	
X	---		
X	FR-A-2 169 718 (I.F.P.) * page 7, ligne 13 - ligne 22; revendications 1,5 *	1,8	
D,Y	---		
D,Y	EP-A-0 349 369 (I.F.P.) * page 6, ligne 62 *	1-4,8-12	
Y	---		
Y	US-A-2 993 773 (STROMBERG) * le document en entier *	1-4,8-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Y	---		
Y	US-A-2 937 933 (HEISLER ET AL.) * le document en entier *	1-4,8-12	C10L B01F
Y	---		
Y	US-A-2 922 706 (DURR ET AL.) * le document en entier *	1-4,8-12	
A	---		
A	EP-A-0 384 605 (TEXACO) * le document en entier *	6	
A	---		
A	EP-A-0 374 461 (BASF) * le document en entier *	1-14	

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 OCTOBRE 1992	Examineur DE LA MORINERIE
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite F : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)