



(11)

EP 2 732 012 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

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

09.12.2015 Bulletin 2015/50

(21) Numéro de dépôt: **12733721.0**

(22) Date de dépôt: **11.07.2012**

(51) Int Cl.:

C10L 1/14 (2006.01)	C10L 10/00 (2006.01)
C10L 10/04 (2006.01)	C10L 10/14 (2006.01)
C10L 1/228 (2006.01)	C10L 1/183 (2006.01)
C10L 1/238 (2006.01)	C10L 1/232 (2006.01)
C10L 1/222 (2006.01)	C10L 1/223 (2006.01)
C10L 1/196 (2006.01)	C10L 1/185 (2006.01)
C10L 1/236 (2006.01)	C10L 1/197 (2006.01)
C10L 1/19 (2006.01)	

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/EP2012/063532

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2013/007738 (17.01.2013 Gazette 2013/03)

(54) **COMPOSITIONS D'ADDITIFS AMELIORANT LA STABILITE ET LES PERFORMANCES MOTEUR DES GAZOLES**

ZUSAMMENSETZUNGEN DIESELKRAFTSTOFFS-HALTBARKEIT UND -MOTORLEISTUNG VERBESSERNDER ADDITIVE.

COMPOSITIONS OF ADDITIVES IMPROVING STABILITY AND ENGINE PERFORMANCE OF DIESEL FUELS.

(84) Etats contractants désignés:

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

(30) Priorité: **12.07.2011 FR 1156363**

(43) Date de publication de la demande:
21.05.2014 Bulletin 2014/21

(73) Titulaire: **Total Marketing Services 92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeurs:

- **TORT, Frédéric**
F-69530 Brignais (FR)
- **VERMOREL, Christian**
F-69007 Lyon (FR)

(74) Mandataire: **Hirsch & Associés**
137, rue de l'Université
75007 Paris (FR)

(56) Documents cités:

EP-A1- 0 476 196	EP-A2- 1 591 514
WO-A1-03/095593	WO-A1-2008/065015
WO-A1-2009/040586	WO-A2-03/038015
WO-A2-2008/056203	WO-A2-2009/010441
US-A1- 2003 196 372	

- **DATABASE WPI Section Ch 2011 Thomson Scientific, London, GB; Class A10, AN 2011-G86843 XP002670393, LI H ET AL.: "Additive composition used in diesel composition.", & CN 102 051 239 A (CHINA PETROCHEMICAL COLTD) 11 mai 2011 (2011-05-11)**
- **DATABASE WPI Section Ch 2011 Thomson Scientific, London, GB; Class A10, AN 2011-G58797 XP002670392, HUANG Y ET AL.: "Additive composition used for diesel composition", & CN 102 051 240 A (CHINA PETROCHEMICAL CO LTD) 11 mai 2011 (2011-05-11)**

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

EP 2 732 012 B1

Description

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne des compositions d'additifs permettant d'améliorer la stabilité et les performances moteur des gazoles utilisés comme carburant diesel, en particulier des gazoles de type non routiers.

[0002] Depuis l'entrée en vigueur de l'arrêté du 10 décembre 2010, est dénommé en France « gazole non routier » un mélange d'hydrocarbures d'origine minérale ou de synthèse et de 7 parties en volume d'esters méthyliques d'acides gras conforme aux exigences minimales de la norme EN 590 ou de toute autre norme ou spécification en vigueur dans l'UE ayant au stade de la distribution, une teneur maximale en soufre de 20 mg/kg.

[0003] Avant, le fioul domestique (fod) était destiné à la fois aux applications de chauffage et aux applications moteurs ; depuis cet Arrêté, les produits sont différenciés, i-e distribués dans des réseaux de distribution différents et doivent être stockés dans des stockages distincts dans des réseaux différents selon leur destination : applications stationnaires (chauffage) d'une part, et applications non stationnaires (gazole non routier). Pour les applications chauffage, le fioul oil a un taux de soufre de 1.000 pm masse alors que le gazole non routier a un taux de soufre inférieur ou égal à 10 ppm masse (tolérance 20 ppm) ; l'indice de cétane du fioul domestique est de 40 alors que celle du gazole non routier est de 51 (meilleure inflammabilité).

[0004] L'utilisation du gazole non routier, commercialisé via un réseau de distribution spécifique et soumis à une fiscalité différente de celles des véhicules automobiles est obligatoire en France pour

* les engins mobiles non routiers, tels que

- équipements de construction et travaux publics, notamment bulldozers, camions tout terrain, excavateurs tracteurs et chargeuses,
- équipements d'entretien des routes
- chasse-neige et balayeuses urbaines,
- machines agricoles automotrices, équipements de sylviculture,
- équipements de manutention, grues mobiles, chariots élévateurs,
- échelles et nacelles automotrices,
- équipements d'assistance aéroportuaire au sol
- équipements industriels de forage,
- compresseurs et motopompes,
- locomotives ferroviaires,
- groupes électrogènes ou hydrauliques sur camion,

* les tracteurs agricoles ou forestiers,

* les bateaux de plaisance,

* les bateaux de navigation intérieure.

[0005] Pour des raisons environnementales et/ou de disponibilité de ressources, la réglementation de nombreux pays incite à introduire des quantités sans cesse croissantes de produits d'origine renouvelable, tels que d'esters d'acides gras, dans le gazole classique et le gazole non routier. Ainsi, actuellement dans l'UE, le gazole routier utilisé comme carburant diesel peut contenir 7 parties en volume d'esters d'acides gras, en général esters méthyliques d'acides gras (EMAG), essentiellement ou exclusivement d'origine végétale ou animale (esters d'huiles végétales et/ou animales, notamment esters méthyliques d'huiles végétales ou EMHV).

Etat de la technique

[0006] Dans le passé, les moteurs des engins fonctionnant avec le gazole non routier étaient réputés rustiques et peu exigeants mais les motorisations de ces engins ont évolué et fonctionnent de plus en plus selon des technologies aussi avancées (technologies à injection directe à très haute pression) que celles des véhicules automobiles circulant sur les routes.

[0007] Le gazole non routier de qualité standard (conforme actuellement à la norme EN 590) pose parfois des problèmes en termes de :

- stabilité au stockage et en utilisation : en cas de stockage prolongé ou en cas d'utilisation dans des conditions de pressions ou températures élevées : les antioxydants incorporés dans l'EMAG ne sont pas toujours suffisants pour stabiliser le produit et ne permettent pas de lutter contre l'action des métaux (catalyseurs des phénomènes d'oxy-

dation et de dégradation). Cette instabilité du carburant peut conduire à des phénomènes d'encrassement des filtres et systèmes d'injection.

- extraction des métaux : les EMAG et leurs sous-produits ont tendance à favoriser l'extraction des métaux avec qui ils sont mis en contact, par exemple matériaux de transport, stockage et/ ou pièces ou organes.
- tenue à froid : en particulier pour les gazoles non routier, étant donnée la durée de stockage prolongée de tels carburants qui est parfois supérieure à 6 mois, et compte tenu de la saisonnalité des spécifications en période hivernale ou intersaison, la tenue à froid peut s'avérer problématique pour l'utilisateur (problèmes de cristallisation, sédimentation, bouchage de filtres,...).

[0008] Le document US-A1-2003/0196372 divulgue l'utilisation d'une combinaison d'une amine aromatique et d'un phénol encombré comme anti-oxydant. Ce document décrit une composition d'additifs apte à baisser les dépôts sur les soupapes (Internal Valve Deposit). La composition d'additifs comporte ladite combinaison: anti-oxydant, un désactivateur de métaux (N,N'-bis-salicylidène-1,2-propane diamine) et un détergent (polyisobutylène diamine) (voir paragraphe [0028]).

[0009] CN 102 051 239 divulgue une composition de gazole stabilisée comprenant une majeure partie de gazole et une partie moindre d'une composition d'additifs comprenant un polyether amine, un agent inactivateur de métal, un agent antioxydant, un alkylphénol encombré, ou un mélange des deux.

[0010] Il existe donc un besoin d'améliorer la qualité des gazoles et, notamment, de fournir de nouvelles compositions d'additifs aptes à améliorer les propriétés des gazoles quelque soit leur destination ou leur composition (avec ou sans produit d'origine renouvelable) : gazole routier ou gazole non routier, de type B0 à B7.

Exposé de l'invention

[0011] La présente invention propose un gazole routier ou non routier de qualité supérieure qui présente des propriétés améliorées par rapport au gazole routier ou non routier correspondant de qualité standard (EN 590). Au sens de la présente invention, plusieurs des propriétés du gazole standard sont améliorées, et notamment la résistance à l'oxydation, la stabilité au stockage, la stabilité thermique et les performances moteur (réduction de l'encrassement des injecteurs; peuvent également être améliorées : la réduction de la perte de puissance; la réduction de la tendance au colmatage des filtres....) ; la tenue à froid (TLF et Point d'écoulement).

[0012] L'invention concerne également des compositions d'additifs susceptibles d'améliorer les propriétés du gazole, en particulier du gazole non routier telles que la résistance à l'oxydation, la stabilité au stockage, la stabilité thermique, les performances moteur (réduction de l'encrassement des injecteurs) ; la tenue à froid (TLF et Point d'écoulement), la réduction de la perte de puissance, la réduction de la tendance au colmatage des filtres....) peuvent également être améliorées.

[0013] Cette composition d'additifs ajoutée au carburant (gazole routier ou non routier) permet plus particulièrement de réduire la tendance à l'encrassement des injecteurs par le carburant. L'encrassement des injecteurs peut entraîner des pertes de puissance mais aussi une dégradation de la combustion responsable d'une hausse des émissions polluantes.

Description sommaire des dessins

[0014] D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés à l'unique dessin annexé dans lequel la figure 1 représente, la perte de puissance (en %) en fonction de la durée (en heure) d'un essai d'encrassement d'injecteurs selon la procédure CEC DW10 référencée SG-F-098, sur une composition de carburant Diesel, gazole G0 de référence et une composition de carburant Diesel gazole G₁ selon la présente invention.

[0015] L'invention est définie par les revendications.

[0016] Un premier objet de l'invention concerne des compositions d'additifs comprenant les composants suivants :

- a) au moins un désactivateur de métaux ou agent chélatant,
- b) au moins un anti-oxydant de type phénol encombré (alkylphénol),
- c) au moins un agent dispersant,
- et éventuellement
- d) au moins un neutralisateur d'acidité (acid scavenger en anglais) de type amine aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique,
- e) au moins un additif de tenue à froid,
- f) au moins un traceur ou marqueur,
- g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant,

- h) au moins un agent biocide,
- i) au moins un passivateur de métaux.

[0017] Selon un mode de réalisation particulier préféré, les compositions d'additifs comprennent les composants suivants :

- a) au moins un désactivateur de métaux ou agent chélatant,
- b) au moins un anti-oxydant de type phénol encombré (alkylphénol),
- c) au moins un agent dispersant,
- i) au moins un passivateur de métaux,
- et éventuellement
- d) au moins un neutralisateur d'acidité (acid scavenger en anglais) de type amine aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique,
- e) au moins un additif de tenue à froid,
- f) au moins un traceur ou marqueur,
- g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant,
- h) au moins un agent biocide.

[0018] Le passivateur de métaux i) est choisi parmi les dérivés du triazole, seuls ou en mélange, par exemple des dérivés du benzotriazole. On entend par « dérivés du triazole », l'ensemble des composés comprenant un motif triazole, c'est-à-dire un motif cyclique aromatique à 5 chaînons, comportant deux doubles liaisons et 3 atomes d'azote. Selon la position des atomes d'azote, on distingue les motifs 1,2,3-triazoles (appelées V-triazoles) et les motifs 1,2,4-triazoles (appelées S-triazoles). A titre d'exemple de motifs triazole, on peut citer le benzotriazole ou le tolyltriazole.

[0019] Le passivateur de métaux i) peut est choisi parmi les amines substituées par des groupements triazole, seules ou en mélange. On entend par « groupement triazole » tout substituant contenant un motif triazole tel que défini ci-dessus.

[0020] Le ou les passivateurs de métaux i) peuvent, par exemple, être choisis parmi la N,N-Bis(2-éthylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylméthanamine (CAS 91273-04-0) et N,N'-bis- (2 éthylhexyl)-4-méthyl-1H-benzotriazole amine (CAS80584-90-3), seules ou en mélange et les passivateurs décrits en page 5 de US2006/0272597 cité en exemple.

[0021] En particulier, le passivateur de métaux est, avantageusement, choisi parmi la N,N-Bis(2-éthylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylméthanamine (CAS 91273-04-0) et la N,N'-bis- (2 éthylhexyl) -4-méthyl-1H-benzotriazole amine (CAS80584-90-3), seule ou en mélange.

[0022] Selon la nature et la miscibilité des constituants a) à i) de la composition d'additifs selon l'invention, avec le gazole, la composition d'additifs peut également contenir un ou plusieurs solvants organiques hydrocarbonés et éventuellement au moins un agent compatibilisant ou co-solvant.

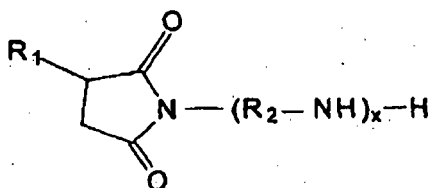
[0023] De préférence, la composition d'additifs comprend en outre au moins un solvant organique hydrocarboné et/ou au moins un agent compatibilisant ou co-solvant.

[0024] Le ou les désactivateurs de métaux ou agents chélatants a) peuvent être choisis parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD).

[0025] Le ou les agents anti-oxydants b) peuvent être choisis parmi les molécules comprenant au moins un groupe phénol encombré (alkylphénols), seules ou en mélange ; à titre d'exemple d'anti-oxydants de type phénol encombré, on peut citer le di-t-butyl-2,6 méthyl-4 phénol (BHT), la t-butyl hydroquinone (TBHQ), le 2,6 et le 2,4 di-t-butyl phénol, le 2,4-diméthyl-6-t-butyl phénol, le pyrogallol, le todophérol, le 4,4'- méthylène bis (2,6-di-t-butyl phénol) (N° CAS 118-82-1), seuls ou en mélange.

[0026] Le ou les dispersants c) peuvent par exemple être choisis parmi :

- les amines substituées telle que la N-polyisobutérie amine R1-NH₂, la N-polyisobutèneéthylènediamine R1-NH-R2-NH₂, ou encore les polyisobutènesuccinimides de formule

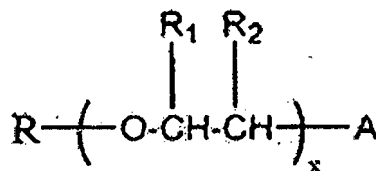


où R₁ représente un groupement polyisobutène de masse moléculaire compris entre 140 et 5000 et de préférence entre 500 et 2000 ou, de préférence, entre 750 et 1250 ;

R_2 représente au moins l'un des segments suivants $-CH_2-CH_2-$, $CH_2-CH_2-CH_2$, $-CH-CH(CH_3)-$ et x un nombre entier compris entre 1 et 6.

[0027] Les polyéthylèheamines sont particulièrement efficaces. Elles sont par exemple décrites en détail dans la référence « Ethylene Amines » Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk and Othmer, Vol. 5, pp.898-905, Interscience Publishers, New York (1950).

◦ les polyétheramines de formule :



où :

R est un groupement alkyle comportant de 1 to 30 atomes de carbone;

R_1 et R_2 sont chacun indépendamment un atome d'hydrogène, une chaîne alkyle de 1 à 6 atomes de carbone ou $-O-CHR_1-CHR_2-$;

A est une amine ou N-alkylamine avec 1 à 20 atomes de carbone dans la chaîne alkyle, une N,N-dialkylamine ayant de 1 à 20 atomes de carbone dans chaque groupe alkyle, ou une polyamine avec 2 à 12 atomes d'azote et de 2 à 40 atomes de carbone.

et x allant de 5 à 100;

[0028] De telles polyétheramines sont par exemple commercialisées par les sociétés BASF, HUNSTMAN ou CHEVRON.

◦ les produits de réaction entre un phénol substitué par une chaîne hydrocarbonée un aldéhyde et une amine ou polyamine ou de l'ammoniac. Le groupement alkyle du phénol alkylé peut être constitué de 10 à 110 atomes de carbone. Ce groupement alkyle peut être obtenu par polymérisation de monomère oléfinique contenant de 1 à 10 atomes de carbone (éthylène ; propylène ; 1-butène, isobutylène et 1 décène). Les polyoléfines particulièrement utilisées sont le polyisobutène et/ou le polypropylène. Les polyoléfines ont en général une masse moléculaire moyenne en masse M_w comprise entre 140 et 5000 et de préférence entre 500 et 2000 ou de préférence entre 750 et 1250.

[0029] Les alkyl phénols peuvent être préparés par réaction d'alkylation entre un phénol et une oléfine ou une poly-oléfine comme le polyisobutylène ou polypropylène. L'aldéhyde utilisé peut contenir de 1 à 10 atomes de carbone, généralement du formaldéhyde ou du paraformaldéhyde.

[0030] L'amine utilisée peut être une amine ou une polyamine incluant les alkanol amines ayant un ou plusieurs groupements hydroxy. Les amines utilisées sont en général choisies parmi l'éthanolamine, les diéthanolamines, la méthylamine, la diméthylamine, l'éthylènediamine, la diméthylaminopropylamine, la diéthylènetriamine et/ou le 2-(2-aminoéthylamino)éthanol. Ce dispersant peut être préparé par une réaction de Mannich en faisant réagir un alkylphénol, un aldéhyde et une amine comme décrit dans le brevet US 5 697 988.

◦ les autres dispersants, tels que :

- les dispersants carboxyliques comme ceux décrits dans US 3,219,666 ;
- les dispersants aminés issus de la réaction entre des aliphatiques halogénés de haut poids moléculaire avec des amines ou des polyamines de préférence des polyalkylène polyamines, décrits par exemple dans US 3 565 804 ;
- les dispersants polymériques obtenus par polymérisation d'alkylacrylates ou alkylméthacrylates (chaînes alkyles en C8 à C30), des aminoalkylacrylates ou acrylamides et des acrylates substitués par des groupements poly-(oxyéthylène). Des exemples de dispersants polymériques sont par exemple décrits dans US 3 329 658 et US 3 702 300.

[0031] Le ou les éventuels neutralisateurs ou capteurs d'acidité (acid scavenger) d) peuvent être choisis parmi les

aminés aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques. De manière préférée, on préfère utiliser comme neutralisateur d'acidité la diméthylcyclohexyldiamine.

[0032] Le ou les additifs de tenue à froid e) peuvent être choisis parmi les additifs améliorant le point d'écoulement (pour point), les additifs améliorant la température limite de filtrabilité (TLF), les additifs améliorant le point de trouble (cloud point) et/ou les additifs anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines.

[0033] A titre d'exemples d'additifs améliorant le point d'écoulement et la filtrabilité (CFI), on peut citer que les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) et/ou copolymères d'éthylène et de propionate de vinyle (EVP).

[0034] A titre d'exemples d'additifs améliorant la TLF, on peut citer les additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid choisis notamment dans le groupe constitué par les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle tels que ceux décrits dans EP 573 490.

[0035] A titre d'exemples d'additifs améliorant le point de trouble, on peut citer de manière non limitative les composés choisis dans le groupe constitué par les terpolymères oléfine à chaîne longue/ester (méth)acrylique /maléimide, et les polymères d'esters d'acides fumarique /maléique. Des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 71 513, EP 100 248, FR 2 528 051, FR 2 528 051, FR 2 528 423, EP1 12 195, EP 1 727 58, EP 271 385, EP 291367.

[0036] A titre d'exemples d'additifs anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines, on peut utiliser notamment les additifs d'anti-sédimentation (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les copolymères acide (méth)acrylique/(méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les alkénylsuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide phthalamique et d'amine grasse à double chaîne ; des résines alkyl phénol/aldéhyde ; des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 261 959, EP593 331, EP 674 689, EP 327 423, EP 512 889, EP 832 172 ; US 2005/0223631 ; US 5 998 530 ; WO 93/14178.

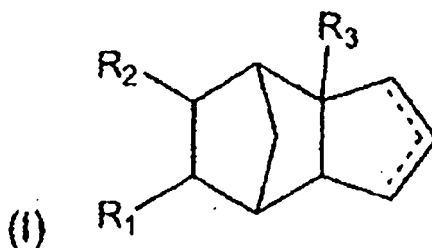
[0037] De préférence, les compositions d'additifs selon l'invention contiennent des copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA) et/ou des terpolymères éthylène/acétate de vinyle/versatate de vinyle (VEOVA) et/ou des terpolymères éthylène/acétate de vinyle/ester acryliques (acrylate de 2-éthylhexyle) en tant qu'additif de tenue à froid e)

[0038] Le ou les éventuels marqueurs ou traceurs f) peuvent être notamment choisis parmi les esters aliphatiques ou cycloaliphatiques suivants :

- 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1 h-inden-5 (ou 6) -yl isobutyrate (CAS 67634-20-2)
- tricyclodécényl propionate (CAS 17511-60-3)
- acétate de cis 3 hexenyle (CAS 3681-71-8)
- éthyl linalol (CAS 10339-55-6)
- acétate de prényle (CAS 1191-16-8)
- myristate d'éthyle (CAS 124-06-1)
- acétate de para tertio butyl cyclo hexyl (CAS 32210-23-4)
- acétate de butyle (CAS 123-86-4),
- 4,7-méthano-1h-inden-6-ol, 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-, acétate (CAS 5413-60-5)
- caprate d'éthyle (CAS 110-38-3)

[0039] Le ou les éventuels agents parfumants et/ou masquants d'odeur et/ou réodorants g) peuvent être choisis parmi :

* les composés tricycliques organiques décrits dans EP 1.591.514 qui sont des composés tricycliques organiques de formule (I) ci-après



dans laquelle le cycle cyclopentane est saturé ou insaturé, et R1, R2, R3, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux hydrocarbonés comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ainsi que

- * les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques tels que la vanilline,
- * les esters aliphatiques ou aromatiques, tels que l'acétate de benzyle,
- * les alcools, tels que le linalol, les alcools phényléthyliques,
- * les cétones, telles que le camphre cristallisé, l'éthylmaltol,

* les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle dérivées d'agrumes seuls ou en mélanges.

[0040] De manière avantageuse, on préfère utiliser comme agent parfumant, masquant d'odeur ou réodorant g), un mélange d'au moins un composé tricyclique organique et d'au moins un aldéhyde, un ester, un hydroxyde, une cétone, une huile essentielle telle que définis ci-dessus.

[0041] Le ou les agents biocides h) peuvent être choisis parmi :

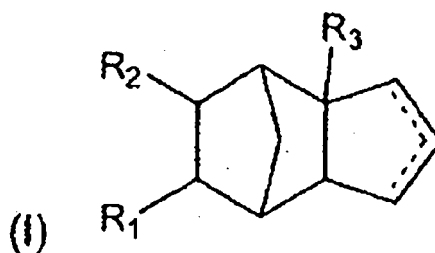
- les oxazolidines : 3,3'-méthylènebis[5-méthylloxazolidine] (CAS N°66204-44-2) ;
- les mélanges (CAS N° 55965849) des composés suivants : 5-chloro-2-méthyl-2H-isothiazol-3-one (CAS : 26172-55-4 et EINECS 247-500-7) et 2-méthyl-2H-isothiazol-3-one (CAS N°2682-20-4 et EINECS 220-239-6) ;
- les mélanges d'isothiocyanates : méthylène bis(thiocyanate) (CAS : 6317-18-6) et 2-(thiocyano méthylthio)benzothiazole (CAS : 21564-17-0) ;
- les sels d'ammonium quaternaires sous forme de chlorures obtenus à partir d'alkyl benzène en C12-C18 ou d'alkyl diméthyl benzène.

[0042] Certains des composants des compositions selon l'invention peuvent avoir plusieurs fonctionnalités, typiquement marqueur et agent parfumant : un composant peut être à la fois marqueur et agent parfumant.

[0043] De préférence, la composition d'additifs selon l'invention comprend :

- a) au moins un séquestrant de métaux choisi parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD),
- b) au moins un agent anti-oxydant de type phénol encombré, choisi parmi les molécules comprenant au moins un groupe phénol encombré, seules ou en mélange ; à titre d'exemple d'anti-oxydant de type phénol encombré, on peut citer le di-t-butyl-2,6 méthyl-4 phénol (BHT), la t-butyl hydroquinone (TBHQ), le 2,6 ou le 2,4 di-t-butyl phénol, le 2,4-diméthyl-6- t-butyl phénol, le pyrogallol, le tocophérol, le 4,4'- méthylène bis (2,6-di-t-butyl phénol) (N° CAS 118-82-1), seuls ou en mélange,
- c) au moins un agent dispersant et/ou détergent, choisi de préférence parmi les PIBSI,
- d) au moins un neutralisateur d'acidité de type amine, et éventuellement
- e) au moins un additif améliorant la tenue à froid choisi parmi les copolymères EVA et/ou terpolymères VEOVA,
- f) au moins un marqueur ou traceur,
- g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant, choisi parmi:

* les composés tricycliques organiques décrits dans EP 1.591.514 qui sont des composés tricycliques organiques de formule (I) ci-après



dans laquelle le cycle cyclopentane est saturé ou insaturé, et R1, R2, R3, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux hydrocarbonés comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ainsi que

- * les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques tels que la vanilline,
- * les esters aliphatiques ou aromatiques, tels que l'acétate de benzyle,
- * les alcools, tels que le linalol, les alcools phényléthyls,
- * les cétones, telles que le camphre cristallisé, l'éthylmaltol,
- * les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle dérivée d'agrumes
- * leurs mélanges,

et de préférence, le mélange d'au moins un composé tricyclique organique et d'au moins un aldéhyde, un ester, un hydroxyde, une cétone, une huile essentielles, et/ou

h) au moins un additif biocide,

i) au moins un passivateur de métaux i) choisi parmi les amines substituées par des groupements triazole, tels que benzotriazole, toluyltriazole.

[0044] Selon un mode de réalisation particulier préféré, la composition d'additifs selon l'invention comprend :

a) au moins un séquestrant de métaux choisi parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD),

b) au moins un agent anti-oxydant de type phénol encombré, choisi parmi les molécules comprenant au moins un groupe phénol encombré, seules ou en mélange ; à titre d'exemple d'anti-oxydant de type phénol encombré, on peut citer le di-t-butyl-2,6 méthyl-4 phénol (BHT), la t-butyl hydroquinone (TBHQ), le 2,6 ou le 2,4 di-t-butyl phénol, le 2,4'-diméthyl-6- t-butyl phénol, le pyrogallol, le tocophérol, le 4,4'- méthylène bis (2,6-di-t-butyl phénol) (N° CAS 118-82-1), seuls ou en mélange, et d'une manière générale parmi les molécules ,

c) au moins un agent dispersant et/ou détergent, choisi de préférence parmi les PIBSI,

d) au moins un neutralisateur d'acidité de type amine,

i) au moins un passivateur de métaux i) choisi parmi les amines substituées par des groupements triazole, tels que benzotriazole, toluyltriazole, et éventuellement

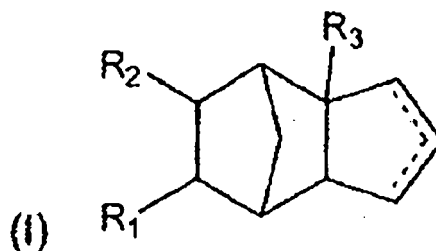
e) au moins un additif améliorant la tenue à froid choisi parmi les copolymères EVA et/ou terpolymères VEOVA,

f) au moins un marqueur ou traceur,

h) au moins un additif biocide, et/ou

g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant, choisi parmi :

* les composés tricycliques organiques décrits dans EP 1.591.514 qui sont des composés tricycliques organiques de formule (I) ci-après



dans laquelle le cycle cyclopentane est saturé ou insaturé, et R1, R2, R3, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux hydrocarbonés comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes

ainsi que

* les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques tels que la vanilline,

* les esters aliphatiques ou aromatiques, tels que l'acétate de benzyle,

* les alcools, tels que le linalol, les alcools phényléthyliques,

* les cétones, telles que le camphre cristallisé, l'éthylmaltol,

* les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle dérivée d'agrumes

* leurs mélanges,

et de préférence, le mélange d'au moins un composé tricyclique organique et d'au moins un aldéhyde, un ester, un hydroxyde, une cétone, une huile essentielle.

[0045] Outre les composants décrits précédemment, la composition d'additifs selon l'invention peut contenir, outre le ou les additifs selon l'invention, un ou plusieurs autres additifs, différents des constituants a) à i), et du ou des solvants et/ou co-solvants tels que par exemple d'autres marqueurs que ceux correspondant à la définition des marqueurs e) et notamment les marqueurs imposés par la réglementation, par exemple le colorant Red, qui est actuellement le colorant réglementaire du gazole non routier et du fioul domestique, les désémulsifiants ; les additifs anti-statiques ou améliorants de conductivité ; les additifs de lubrification, agents anti-usure et/ou modificateurs de frottement, les additifs améliorant de combustion et notamment les additifs améliorant le cétane, les additifs anti-mousse...

[0046] De préférence, les compositions d'additifs selon l'invention comprennent :

- de 0,1 à 5 % masse et de préférence de 1 à 2 % masse de séquestrant(s) de métaux a),
- de 1 à 30 % masse et de préférence de 2,5 à 10 % masse d'agent(s) anti-oxydant(s) de type phénol encombré (alkylphénol) b),
- de 0,5 à 20 % masse et de préférence de 1 à 10 % masse d'agent(s) dispersant(s) et/ou détergent(s) c),
- 5 - de 0 à 20 % masse, de préférence de 0,5 à 20 % masse et avantageusement de 1 à 10 % masse de neutralisateurs d'acidité d),
- de 0 à 30 % masse et de préférence de 10 à 20 % masse d'additif(s) de tenue à froid e),
- de 0 à 5 % masse et de préférence de 0,2 à 5 % masse de traceur(s) f),
- de 0 à 10 % masse et de préférence de 2 à 5 % masse d'agent(s) parfumant(s) et/ou masquant(s) d'odeur et/ou
- 10 réodorant(s) g),
- de 0 à 20 % masse et de préférence de 5 à 10 % masse et avantageusement de 1 à 2 % masse d'agent(s) biocide(s) h),
- de 0 à 5 % masse ou jusqu'à 5 % masse, de préférence de 0,1 à 5 %, plus préférentiellement de 0,5 à 3,5 %, encore plus préférentiellement de 1 à 2 % en masse de passivateur(s) de métaux i),
- de 10 à 80 % masse et de préférence de 20 à 50 % masse de solvant(s) organique(s) hydrocarboné(s),
- 15 - de 10 à 60 % masse et de préférence de 20 à 40 % masse d'agent(s) compatibilisant(s) ou co-solvant(s).

[0047] Selon un deuxième objet, l'invention concerne un procédé de préparation des compositions d'additifs telles que définies ci dessus, par mélange, de préférence à température ambiante, des composants a) à c), et éventuellement e) à i) des dites compositions et/ou du ou des solvants et/ou agents compatibilisants, en une ou plusieurs étapes selon tous moyens de mélange adéquat.

[0048] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de préparation des compositions d'additifs telles que définies ci dessus, est réalisé par mélange, de préférence à température ambiante, des composants a) à c) et du composé i), et éventuellement e) à h) des dites compositions et/ou du ou des solvants et/ou agents compatibilisants, en une ou plusieurs étapes selon tous moyens de mélange adéquat.

[0049] Lorsque les compositions d'additifs selon l'invention comprennent également solvant(s) et/ou co-solvant, elles peuvent être préparées de la même manière, par mélange des composants en une ou plusieurs étapes.

[0050] Les compositions d'additifs selon l'invention présentent l'avantage supplémentaire d'être stables au stockage pendant au moins plusieurs mois à des températures allant en général de - 15 °C à +40 °C et peuvent donc être stockées, par exemple en dépôt, en raffinerie, avant mélange avec le gazole standard ou gazole non routier.

[0051] Selon un troisième objet l'invention concerne une composition de carburant liquide de type gazole comprenant :

- une majeure partie d'un mélange à base d'hydrocarbures liquides ayant des températures de distillation comprises entre 150 à 380 °C, de préférence entre 160 et 370 °C, plus préférentiellement entre 180 et 370 °C. Ces mélanges sont en général issus de coupes de types distillats moyens, issues de raffineries et/ou d'agrocarburants et/ou de biocarburants et/ou de biomasse et/ou de carburants de synthèse, et notamment de coupes kérosène en général riches en composés aromatiques (benzène, ...)
- une mineure partie comprenant au moins une composition d'additifs telle que définie ci-dessus, et éventuellement un ou plusieurs autres additifs que ceux de la ou des compositions d'additifs selon l'invention, qui peuvent ou non être sous forme de paquet d'additifs.

[0052] On entend par « carburant », un combustible qui alimente un moteur à combustion interne. En particulier, un carburant liquide de type gazole est considéré comme un combustible qui alimente un moteur de type Diesel.

[0053] On entend par « majeure partie », le fait que la composition de carburant liquide de type gazole comprend au moins 50% en masse du mélange à base d'hydrocarbures liquides.

[0054] Le mélange à base d'hydrocarbures liquides est, avantageusement, constitué par tout mélange d'hydrocarbures susceptibles d'être utilisé comme carburant Diesel. Les carburants Diesel comprennent généralement des coupes d'hydrocarbures ayant un intervalle de distillation (déterminé selon la norme ASTM D 86) compris entre 150 et 380 °C, avec un point initial compris entre 150 et 180 °C et un point final compris entre 340 et 380 °C. La densité à 15 °C des gazoles est classiquement comprise entre 0,810 et 0,860.

[0055] Selon un mode de réalisation particulier, la composition de carburant liquide de type gazole peut comprendre un produit d'origine renouvelable tel que des esters d'acides gras. La teneur en produit renouvelable de la composition de combustible liquide de type gazole est, avantageusement, d'au moins 0,2% massique. La composition de combustible liquide de type gazole peut comprendre au moins sept parties en volume d'au moins un produit d'origine renouvelable. Le produit d'origine renouvelable est choisi parmi les esters d'acides gras, essentiellement ou exclusivement d'origine animal ou végétale. Les esters d'acides gras sont avantageusement des esters méthyliques d'acides gras (EMAG), essentiellement ou exclusivement d'origine végétale ou animale, par exemple des esters d'huiles végétales et/ou animales, notamment esters méthyliques d'huiles végétales ou EMHV.

[0056] De préférence, la composition de carburant liquide de type gazole routier ou non routier selon l'invention

comprend de 100 à 2000 ppm de préférence de 250 à 1500 ppm, plus préférentiellement de 250 à 1000 ppm massiques de composition(s) d'additifs telle(s) que définie(s) ci dessus.

[0057] Les éventuels autres additifs sont en général incorporés en quantités allant de 50 à 1500 ppm masse.

[0058] A titre d'exemples d'éventuels autres additifs, on peut citer, à titre non limitatif les additifs de lubrification ou anti-usure, les améliorants de combustion, les agents anti-mousse, les agents anticorrosion, les détergents.....

[0059] Les compositions de carburant liquide de type gazole selon l'invention peuvent être préparées par mélange du carburant liquide, de la ou des compositions d'additifs selon l'invention et du ou des éventuels autres additifs, en une ou plusieurs étapes, en général à température ambiante. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en mélangeant de manière séparée les composants de la composition d'additifs selon l'invention (additifs a) à c)), éventuellement additifs d) à i), le(s) solvant(s) et/ou co-solvant(s)), les éventuels autres additifs (sous forme de paquet ou non) avec le carburant de type gazole.

[0060] Selon un quatrième objet, l'invention concerne l'utilisation des compositions d'additifs telles que décrites ci-dessus comme agent améliorant la stabilité au stockage, la résistance à l'oxydation, la tenue à froid et, plus particulièrement, les performances moteurs notamment la réduction de l'encrassement (encrassement et colmatage) de carburants gazole, en particulier, de carburants gazole non routier.

[0061] L'invention concerne également l'utilisation des compositions de carburant liquides à base de gazole selon l'invention telles que définies plus haut comme combustibles de type gazole de qualité supérieure, i-e ayant des propriétés de stabilité au stockage et vis-à-vis des matériaux, résistance à l'oxydation, tenue à froid et, plus particulièrement, des performances moteurs notamment une réduction de l'encrassement (encrassement et colmatage) supérieurs à celle d'un gazole routier et non routier de qualité standard (qui répond à minima aux spécifications de la norme EN 590).

[0062] Le gazole de qualité supérieure selon l'invention, i-e additivé avec au moins une composition d'additifs selon l'invention, peut être avantageusement utilisé comme combustible pour les moteurs des engins non routiers listés dans l'Arrêté du 10/12/10, à savoir

* les engins mobiles non routiers, tels que

- équipements de construction, notamment bulldozers, camions tout terrain, excavateurs tracteurs et chargeuses,
- équipements d'entretien des routes
- chasse-neige et balayeuses urbaines,
- machines agricoles automotrices, équipements de sylviculture,
- équipements de manutention, grues mobiles, chariots élévateurs,
- échelles et nacelles automotrices,
- équipements d'assistance aéroportuaire au sol
- équipements industriels de forage,
- compresseurs et motopompes,
- locomotives ferroviaires,
- groupes électrogènes ou hydrauliques sur camion,

* les tracteurs agricoles ou forestiers,

* les bateaux de plaisance,

* les bateaux de navigation intérieure.

[0063] Exemples Dans les tableaux 1 et 2 ci-dessous, sont listées les caractéristiques des gazoles non routier conformes à l'arrêté du 10 décembre 2010, c'est-à-dire des gazoles non routiers de qualité standard.

Tableau 1 : Caractéristiques du gazole non routier (arrêté du 10 décembre 2010)

PROPRIETES	UNITE	LIMITES	
		Mini	Maxi
Indice de cétane mesuré		51,0	
Indice de cétane calculé		45,0	
Masse volumique (à 15°C)	kg/m ³	820	845
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	% (m/m)	-	8,0
Point d'éclair	°C	>55	-
Résidu de carbone (sur le résidu 10% de distillation)	%(m/m)	-	0,30

EP 2 732 012 B1

(suite)

PROPRIETES	UNITE	LIMITES	
		Mini	Maxi
Teneur en cendre	%(m/m)	-	0,01
Teneur en eau	mg/kg	-	200
Contamination totale	mg/kg	-	24
Corrosion à la lame de cuivre (3 h à 50°C)	Cotation	Classe 1	
Stabilité à l'oxydation 1 :	g/m ²	-	25
	h	20	-
Stabilité à l'oxydation 2 :	mg	-	0,30
Variation de l'indice d'acide	KOH/g	-	0,30
Pouvoir lubrifiant diamètre de marque d'usure corrigée (wsd 1.4) à 60°C	μm	-	460
Viscosité à 40%	mm ² /s	2,00	4,50
Distillation :			
-% (v/v) condensé à 250°C :	% (v/v)	-	65
-% (v/v) condensé à 350°C :	% (v/v)	85	-
-point 95% (VN) condensé à :	°C	-	360
Teneur en esters d'acides gras conforme à l'arrêté du ** ** 2010 relatif aux caractéristiques des esters méthyliques d'acides gras	% (VN)	-	7,0

Tableau 2 : Caractéristiques du gazole non routier (arrêté du 10/12/10) (suite)

SAISON	DATE	CLASSE	TLF(°C. max)
Eté	1 ^{er} avril - 31 octobre	B	0°C
Hiver	1 ^{er} novembre - 31 mars	E	-15°C
Gazole non routier grand froid		F	-20°C
TLF : température limite de filtrabilité			

Exemple 1- préparation de compositions d'additifs F1 à F5

[0064] On prépare plusieurs compositions d'additifs en mélangeant à température ambiante plusieurs des composants listés ci-dessous dans des proportions réunies dans le tableau 3

- N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (séquestrant de métaux a)
- BHT (anti-oxydant de type alkylphénol) b)
- PIBSI (agent dispersant c))
- dicyclohexylamine (neutralisateur d)
- solvant aromatique (mélange de Solvarex 10 et 10 LN
- mélange 50/50 en poids de copolymère EVA et terpolymère VEOVA en solution dans du solvant aromatique (additif de TLF e))
- benzotriazole (passivateur de métaux i))

Tableau 3

Composants (% masse)							
	a) séquestrant	b) antioxydant	d) neutralisateur	c) dispersant	i) passivateur	e) TLF	Solvant
F1	1	5	0	0	0	14	80
F2	0	10	0	0	1	14	75
F3	1,5	4,5	0,75	1,5	1,5	14	76,25
F4	1	2,25	1,5	1,5	0	14	79,75
F5	1	3	0,5	1	1	14	79,5

[0065] On mesure la viscosité des compositions d'additifs F3 et F5 à 20, 40 et -10 °C selon la norme NF EN ISO 3104 ainsi que leur stabilité au stockage au cours du temps selon la méthode détaillée ci-dessous :

chaque composition d'additifs pure est placée dans une fiole tronconique en verre transparent qui est laissée fermée à une température constante choisie ; la composition testée est considérée comme stable et homogène à la température choisie si elle ne présente pas au-delà de 10 jours à ladite température, soit de phase démixée liquide dont la proportion serait supérieure à 0,5% de son volume, soit de sédiment ou dépôt solide supérieur à 0,05% de son volume. Des essais de stabilité ont été réalisés à deux températures différentes :

- à la température du laboratoire (environ 20 °C) qui correspond aux conditions standard du test
- à -10°C, compte tenu de la présence de certains composants susceptibles de cristalliser et de former des dépôts à cette température.

[0066] Les résultats sont réunis dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Caractérisation	unité	Additifs	
		F5	F3
Viscosité 20°C	mm ² /s	7,486	8,451
Viscosité 40°C	mm ² /s	4,744	5,322
Viscosité -10°C	mm ² /s	30,28	33,96
Stabilité fiole tronconique Température Ambiante (20 °C) pendant 10 jours	-	0,05%v démixtion blanchâtre	t= 10jrs dépôt noir <0,05%v
Stabilité fiole tronconique -10 °C pendant 10 jours	-	aucune démixtion ni dépôt	aucune démixtion ni dépôt
MV @15°C	kg/m ³	899,9	896,2

Exemple 2 - Évaluation de l'effet des compositions F1 à F5 sur l'encrassement injecteur diesel (injection directe) selon la procédure XUD9.

[0067] Des essais d'encrassement d'injecteurs selon la procédure XUD9 ont été réalisés sur 5 compositions de gazole non routier B7 additivés avec les compositions F1 à F5 de l'exemple 1 respectivement ainsi que sur le même gazole non routier B7 vierge évalué en début et en fin de série de manière à encadrer les résultats et vérifier la stabilité du moteur.

[0068] Le test d'encrassement mis en oeuvre présente les caractéristiques suivantes : L'objectif de ce test est d'évaluer la performance des carburants et/ou de compositions d'additifs vis-à-vis de l'encrassement des injecteurs sur un moteur Peugeot XUD9 A/L à quatre cylindres et à injection indirecte Diesel.

[0069] On débute le test avec un moteur Peugeot XUD9 A/L à quatre cylindres et à injection indirecte Diesel équipé d'injecteurs propres dont on a déterminé le débit au préalable. Le moteur suit un cycle d'essai déterminé pendant 10 heures et 3 minutes (répétition du même cycle 134 fois). En fin d'essai, le débit des injecteurs est à nouveau évalué. La quantité de carburant nécessaire à l'essai est de 45 L. La perte de débit est mesurée sur les quatre injecteurs. Les résultats sont exprimés en pourcentage de perte de débit pour différentes levées d'aiguille. Usuellement on compare les valeurs d'encrassement à 0,1 mm de levée d'aiguille car elles sont plus discriminantes et plus précises et répétables

(répétabilité < 5%).

Tableau 5

Résultats d'essais moteur en procédure XUD9 : GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition Fi			
Essais encrassement	Compositions	Niveau d'encrassement injecteur* (%) (* moyenne des 4 injecteurs)	Gain / moyenne des essais 0 et 6 (%)
Essai 0	GOM B7 EN590	72	0,8
Essai 1	GOM B7 + F1	65,8	5,4
Essai 2	GOM B7 + F2	70,5	0,7
Essai 3	GOM B7+ F3	60,7	10,5
Essai 4	GOM B7 + F4	60,9	10,3
Essai 5	GOM B7 + F5	61,2	10
Essai 6	GOM B7 EN590	70,4	0,8
Moyenne Essais 0 +6	GOM B7 EN590	71,2	

[0070] Le gazole non routier contenant 7 % (vol/vol) ou (v/v) d'EMAG et répondant à la norme EN590 vierge testé présente un niveau d'encrassement de l'ordre de 70% (72% au début et 70,4% en fin de série). Toutes les compositions additivées testées présentent un niveau d'encrassement allant de 60,7 à 10,5%, donc équivalent ou inférieur à celui du gazole non routier B7 vierge testé. Les meilleurs cas mesurés présentent un gain supérieur ou égal à 10%.

[0071] On constate que les compositions F1, F3, F4 et F5 ont un effet plus favorable pour limiter l'encrassement des injecteurs XUD9.

Exemple 3 - Evaluation de la stabilité à l'oxydation

[0072] On mesure la stabilité à l'oxydation de compositions de gazole non routier B7 (GOM B7) additivées avec une des compositions d'additifs F1 à F5 selon la méthode Rancimat (norme EN15751) et à titre de comparaison celle du gazole non routier non additivé. Les résultats sont réunis dans le tableau 6.

Tableau 6

Stabilité à l'oxydation selon EN 15751 : GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition Fi			
Essais stabilité	Formulations	Temps d'induction (h)	Gain / GOM B7 vierge (h)
Essai 0	GOM B7 EN590	18	
Essai 1	GOM B7 + F1	33	15
Essai 2	GOM B7 + F2	> 48	>30
Essai 3	GOM B7 + F3	40	22
Essai 4	GOM B7 + F4	28	10
Essai 5	GOM B7 + F5	28	10

[0073] On constate que l'additivation du gazole non routier permet d'améliorer le temps d'induction (gain de 10 à >38 heures par rapport au carburant non additivé)

[0074] On mesure la stabilité à l'oxydation de compositions de gazole non routier B7 été additivés avec une des compositions d'additifs Fi selon la méthode détaillée dans la norme ISO 12205 (teneur en gommages) et selon la méthode détaillée dans la norme ISO 6618 (variation de l'indice d'acide).

[0075] Les résultats relatifs à la formation de gommages sont réunis dans le tableau 7 et ceux relatifs à l'indice d'acide sont réunis dans le tableau 8.

EP 2 732 012 B1

Tableau 7

Stabilité à l'oxydation selon EN 12205 à 115 °C: GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition Fi			
Essais stabilité	Compositions	Teneur en gommes (g/m ³)	Gain / GOM B7 vierge (g/m ³)
Essai 0	GOM B7 EN590	29	
Essai 1	GOM B7 + F1	24	5
Essai 2	GOM B7 + F2	21	8
Essai 3	GOM B7 + F3	11	18
Essai 5	GOM B7 + F5	14	15

Tableau 8

Variation indice d'acide ISO 6618 (mg KOH/g) : GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition Fi		
Essais stabilité	Compositions	Delta TAN (mg KOH/g)
Essai 0	GOM B7 EN590	4,73
Essai 1	GOM B7 + F1	0,02
Essai 2	GOM B7 + F2	0,95
Essai 3	GOM B7 + F3	0,4
Essai 4	GOM B7 + F4	0,81
Essai 5	GOM B7 + F5	0,71

[0076] On constate que les gazoles non routiers additivés avec les compositions F1 à F5 présentent une variation en teneur en gommes et une variation en indice d'acide limitée par rapport au gazole non additivé. Les formulations F3 et F5 sont les plus efficaces pour limiter la formation de gommes (tableau 7). Pour ce qui concerne la variation de l'indice d'acide, on constate que les compositions F1 et F3 sont les plus efficaces pour limiter l'évolution de l'acidité (tableau 8).

Exemple 4 - Evaluation de la résistance au contact des métaux

[0077] On mesure l'efficacité de la résistance au contact des métaux des compositions de gazole non routier additivées ou non avec une composition d'additifs Fi selon la méthode détaillée ci-dessous :

une plaque métallique de zinc ou de cuivre est mise en contact avec 100 mL du carburant dans un flacon de verre de 125 mL; la lame métallique est complètement immergée pendant 7 jours à température ambiante (environ 20 °C). La surface métallique en contact avec le carburant est de 10 cm². Après cette période de contact, on dose les métaux cuivre ou zinc qui sont présents dans le carburant.

[0078] Les résultats sont réunis dans le tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9

Test de trempage 7 jours à 20°C : GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition Fi			
Essais extraction des métaux	Compositions	Teneur en Cu (mg/kg)	Teneur en Zn (mg/kg)
Essai 0	GOM B7 EN590	3	6,7
Essai 1	GOM B7 + F1	2,95	3,1
Essai 2	GOM B7 + F2	< 0,1	< 0,1
Essai 3	GOM B7 + F3	< 0,1	< 0,2
Essai 4	GOM B7 + F4	5,7	10,2
Essai 5	GOM B7 + F5	< 0,1	0,1

EP 2 732 012 B1

[0079] GOM B7 testé : GOM EN 590 ayant subi le trempage d'une lame de Cu et d'une lame de Zn pendant 7 jours à 20°C.

[0080] On constate que les compositions F2 ; F3 et F5 sont les plus efficaces pour limiter le passage en solution du cuivre et du zinc.

Exemple 5

[0081] Des essais de stabilité à l'oxydation selon la méthode Rancimat (norme EN 15751) sont effectués sur les compositions de carburant préalablement mises en contact avec des métaux comme le zinc ou le cuivre comme décrit dans l'exemple 4. Les résultats obtenus selon la méthode Rancimat montrent une dégradation de la stabilité du GOM B7 par rapport aux essais de stabilité sur des carburants qui n'ont pas été mis en contact avec des métaux de l'exemple 3.

[0082] Les résultats sont réunis dans le tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10

GOM B7 à 6,7 ppm de Zn additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition F2 et F3			
Essais stabilité	Formulations	Temps d'induction (h)	Gain / GOM B7 vierge (h)
Essai 0	GOM B7 EN590	8	
Essai 2	GOM B7 + F2	12	4
Essai 3	GOM B7 + F3	41	33

[0083] On constate que le carburant additivé avec F3 est le plus efficace (temps d'induction le plus élevé).

Exemple 6

[0084] On mesure la température de filtrabilité selon la norme NF EN 116 de plusieurs gazoles non routier de type B0 (sans EMAG) ou B7 (avec 7% vol./vol. d'EMAG) EN 590 additivés ou non à 1000 ppm v/v avec la composition F3. On mesure aussi le gain de TLF par rapport au même gazole non additivé. Les résultats sont réunis dans le tableau 11.

Tableau 11

Evaluation de la tenue à froid TLF NF EN 116 - GOM B7 additivé avec 1000ppm vol./vol. de composition F3			
GOM	TLF initiale (°C)	TLF GOM additivé (°C)	Gain TLF / GOM vierge (°C)
GOM B0 A	-1	-14	13
GOM B7 B	-2	-13	11
GOM B7 C	-18	-22	4
GOM B7 D	-15	-21	6
GOM B0 E	-16	-28	12
GOM B7 F	-14	-29	15

[0085] On constate que selon les gazoles testés, la composition F3 permet d'améliorer la TLF avec un gain de 4 à 15°C au taux d'additivation de 1000 ppm vol./vol..

Exemple 7 - Évaluation de l'effet de la composition F3 sur l'encrassement d'injecteur diesel (injection directe) selon la procédure CEC DW10 SG-F-098

[0086] Des essais d'encrassement d'injecteurs selon la procédure CEC DW10 référencée SG-F-098 ont été réalisés sur une composition de gazole B7 répondant à minima à la spécification EN 590, additivée avec la composition F3 de l'exemple 1, notée G₁, ainsi que sur la même composition de gazole B7 vierge, noté G₀, évaluées en début et en fin de série de manière à encadrer les résultats et vérifier la stabilité du moteur. Le test utilise un moteur DW10BTED4 développé par PSA Peugeot Citroën, d'une cylindrée de 1998 cm³, à injection directe diesel, conforme aux normes d'émission Euro 4 si le véhicule est équipé d'un filtre à particules. Le tableau 11 résume les caractéristiques principales du moteur :

Tableau 11

Architecture	4 cylindres en ligne, arbre à cames en tête, équipé d'un turbocompresseur et de recirculation des gaz d'échappement EGR
Performances	100kW @ 4000tr/min 320NM @ 2000tr/min
Système d'injection	Common rail avec injecteurs piézoélectriques, 6 trous développé par Continental Automotive, Pression d'injection maximale : 1660bar

[0087] Le test d'encrassement mis en oeuvre présente les caractéristiques suivantes :

La procédure d'encrassement dure 32h. Les 32h sont réparties en quatre périodes de 8h entrecoupées de périodes de macération de 4h chacune pendant lesquelles le moteur est à l'arrêt. Pour accélérer l'encrassement des injecteurs, 1 ppm de zinc masse sous forme de neodécanoate de zinc de formule $Zn(C_{10}H_{19}O_2)_2$ est ajouté dans le carburant.

[0088] Le test évalue la perte de puissance du moteur après 32h de marche. Une faible perte de puissance traduit un faible encrassement. La composition d'additifs sera donc jugée par son caractère non encrassant et sa capacité à prévenir les dépôts lorsqu'elle est introduite dans le carburant en présence de zinc.

[0089] A chaque cycle, on mesure la valeur de la puissance sur le douzième pas (4000tr/min pleine charge). Le résultat de l'essai est la perte de puissance mesurée sur ce point entre la fin d'essai (moyenne linéaire des 5 dernières mesures) et le début de l'essai (moyenne linéaire des 5 premières mesures).

[0090] La figure 1 montre l'encrassement obtenu pour le carburant de référence $G_0 + 1$ ppm Zn et pour le carburant selon l'invention $G_1 + 1$ ppm Zn.

[0091] A partir de ces mesures, on a déterminé une valeur de perte de puissance pour $G_0 + 1$ ppm Zn de l'ordre de -5,6% alors qu'aucune perte de puissance n'est observée pour $G_1 + 1$ ppm Zn.

[0092] Ces résultats montrent que la composition gazole G_1 selon l'invention a, par conséquent, un caractère non encrassant. En outre, la composition d'additifs F3 est remarquable en ce qu'elle a une forte capacité à prévenir les dépôts lorsqu'elle est introduite dans un carburant gazole en présence de zinc.

Revendications

1. Compositions d'additifs comprenant les composants suivants :

- a) au moins un désactivateur de métaux ou agent chélatant choisi parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène,
- b) au moins un anti-oxydant de type phénol encombré (alkylphénol),
- c) au moins un agent dispersant et/ou détergent,
- i) au moins un passivateur de métaux choisi parmi les composés comprenant un motif triazole, seuls ou en mélange, et éventuellement
- d) au moins un neutralisateur d'acidité (acid scavenger en anglais) de type amine aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique ;
- e) au moins un additif de tenue à froid,
- f) au moins un traceur ou marqueur,
- g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant,
- h) au moins un agent biocide.

2. Compositions d'additifs selon la revendication 1, comprenant au moins un solvant organique hydrocarboné et/ou au moins un agent compatibilisant ou co-solvant.

3. Compositions d'additifs selon la revendication 3, dans lesquelles le passivateur de métaux est choisi parmi les amines substituées par des groupements triazole, seules ou en mélange.

4. Compositions d'additifs selon la revendication 3, dans lesquelles le passivateur de métaux est choisi parmi la N,N-Bis(2-éthylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylméthanamine, (CAS 91273-04-0) et la N,N'-bis-(2 éthylhexyl)-4-méthyl-1H-ben-

zotriazole-1-méthylamine (CAS80584-90-3), seules ou en mélange.

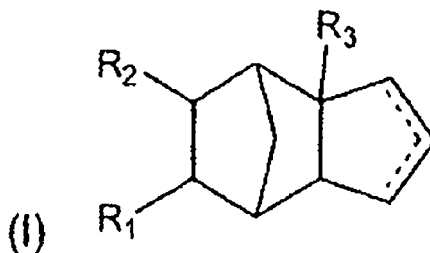
5. Compositions d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lesquelles

- * les désactivateurs de métaux ou agents chélatants a) sont choisis parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD) ;
- * les anti-oxydants de type alkylphénol b) sont choisis parmi les molécules comprenant au moins un groupe phénol encombré (alkylphénols), seules ou en mélange ,
- * les agents dispersants et/ou détergents c) sont choisis parmi les amines substituées, les polyétheramines, les produits de réaction entre un phénol substitué par une chaîne hydrocarbonée un aldéhyde et une amine ou polyamine ou de l'ammoniac, les dispersants carboxyliques, les dispersants aminés issus de la réaction entre des aliphatiques halogénés de haut poids moléculaire avec des amines ou des polyamines, les dispersants polymériques obtenus par polymérisation d'alkylacrylates ou alkylméthacrylates (chaînes alkyles en C8 à C30), des aminoalkylacrylates ou acrylamides et des acrylates substitués par des groupements poly-(oxyéthylène) ;
- * les éventuels neutralisateurs d'acidité d) sont choisis parmi les amines aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques, de préférence la diméthylcyclohexyldiamine ;
- * les éventuels additifs de tenue à froid e) sont choisis parmi les additifs améliorant le point d'écoulement (pour point), les additifs améliorant la température limite de filtrabilité (TLF), les additifs améliorant le point de trouble (cloud point) et/ou les additifs anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines,
- * les passivateurs de métaux sont choisis parmi les amines substituées par des groupements triazole tels que la N,N-Bis(2-éthylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylméthanamine (CAS 91273-04-0) et la N,N'-bis- (2 éthylhexyl) -4-méthyl-1H-benzotriazole-1-méthylamine (CAS80584-90-3).

6. Compositions d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant au moins

- a) au moins un désactivateur de métaux a) choisi parmi les amines substituées par des groupements N,N'-disalicylidène, tels que N,N'-disalicylidène 1,2-diaminopropane (DMD),
 - b) au moins un agent anti-oxydant de type phénol encombré b), choisi parmi les molécules comprenant au moins un groupe phénol encombré, seules ou en mélange ,
 - c) au moins un agent dispersant et/ou détergent c) choisi, de préférence, parmi les PIBSI,
 - d) au moins un neutralisateur d'acidité de type amine d),
 - i) au moins un passivateur de métaux i) choisi parmi les amines substituées par des groupements triazole, tels que benzotriazole, toluyltriazole.
- et éventuellement
- e) au moins un additif améliorant la tenue à froid choisi parmi les copolymères EVA et/ou terpolymères VEOVA e),
 - f) au moins un marqueur ou traceur f),
 - g) au moins un agent parfumant et/ou masquant d'odeur et/ou réodorant, choisi parmi :

- * les composés tricycliques organiques décrits dans EP 1.591.514 qui sont des composés tricycliques organiques de formule (I) ci-après



dans laquelle le cycle cyclopentane est saturé ou insaturé, et R1, R2, R3, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux hydrocarbonés comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ainsi que

- * les aldéhydes aliphatiques ou aromatiques tels que la vanilline,
- * les esters aliphatiques ou aromatiques, tels que l'acétate de benzyle,
- * les alcools, tels que le linalol, les alcools phényléthyls,

- * les cétones, telles que le camphre cristallisé, l'éthylmaltol,
 - * les huiles essentielles, telles que l'huile essentielle dérivée d'agrumes et/ou
 - * leurs mélanges,
- et de préférence le mélange d'au moins un composé tricyclique organique et d'au moins un aldéhyde, un ester, un hydroxyde, une cétone, une huile essentielle,

h) au moins un additif biocide h).

7. Compositions d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant :

- de 0,1 à 5 % masse et de préférence de 1 à 2 % masse de désactivateur(s) de métaux a),
- de 1 à 30 % masse et de préférence de 2,5 à 10 % masse d'agent(s) anti-oxydant(s) de type phénol encombré (alkylphénol) b),
- de 0,5 à 20 % masse et de préférence de 1 à 10 % masse d'agent(s) dispersant(s) et/ou détergent(s) c),
- de 0 à 20 % masse, de préférence de 0,5 à 20 % masse et avantageusement de 1 à 10 % masse de neutralisateurs d'acidité d),
- de 0 à 30 % masse et de préférence de 10 à 20 % masse d'additif(s) de tenue à froid e),
- de 0 à 5 % masse et de préférence de 0,2 à 5 % masse de traceur(s) f),
- de 0 à 10 % masse et de préférence de 2 à 5 % masse d'agent(s) parfumant(s) et/ou masquant(s) d'odeur et/ou réodorant(s) g),
- de 0 à 20 % masse et de préférence de 5 à 10 % masse et avantageusement de 1 à 2 % masse d'agent(s) biocide(s) h),
- jusqu'à 5 % masse, de préférence de 0,1 à 5 % masse, plus préférentiellement de 0,5 à 3,5 % masse de passivateur(s) de métaux i)
- de 10 à 80 % masse et de préférence de 20 à 50 % masse de solvant(s) organique(s) hydrocarboné(s),
- de 10 à 60 % masse et de préférence de 20 à 40 % masse d'agent(s) compatibilisant(s) ou co-solvant(s).

8. Procédé de préparation des compositions telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 par mélange, de préférence à température ambiante, des composants a) à c) et du composant i), et éventuellement des composants e) à h) et/ou du ou des solvants et/ou agents compatibilisants et/ou d'autres composants, en une ou plusieurs étapes.

9. Composition de carburant liquide de type gazole comprenant :

- une majeure partie d'un mélange à base d'hydrocarbures liquides ayant des températures de distillation comprises entre 150 et 380°C ;
- une mineure partie comprenant au moins une composition d'additifs telle que définie dans l'une des revendications 1 à 7, et éventuellement un ou plusieurs autres additifs que ceux de la ou des compositions d'additifs selon l'invention.

10. Composition de carburant liquide de type gazole selon la revendication 9 comprenant de 100 à 2000 ppm, de préférence de 250 à 1000 ppm massiques de composition(s) d'additifs telle(s) que définie(s) dans l'une des revendications 1 à 7.

11. Composition de carburant liquide de type gazole selon l'une des revendications 9 et 10, **caractérisée en ce que** les autres additifs sont choisis parmi les additifs de lubrification ou anti-usure, les améliorants de combustion, les agents anti-mousse, les agents anticorrosion, les détergents.

12. Composition de carburant liquide de type gazole selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée que les autres additifs sont incorporés en quantités allant de 50 à 1500 ppm masse.

13. Composition de carburant liquide de type gazole non routier selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, comprenant au moins sept parties en volume d'au moins un produit d'origine renouvelable.

14. Composition de carburant liquide de type gazole non routier selon la revendication 13, dans laquelle le produit d'origine renouvelable est choisi parmi les esters d'acides gras, essentiellement ou exclusivement d'origine animale ou végétale.

15. Utilisation des compositions d'additifs selon l'une des revendications 1 à 7, pour améliorer la stabilité au stockage, la résistance à l'oxydation, la tenue au froid, et plus particulièrement les performances moteur de carburants gazole.

Patentansprüche

1. Additivzusammensetzungen, welche die folgenden Bestandteile umfassen:

- a) mindestens ein(en) metalldeaktivierendes Mittel oder Chelatbildner, das/der aus den Aminen ausgewählt ist, welche mit N,N'-Disalicylidengruppen substituiert sind,
- b) mindestens ein Antioxidans vom Type sterisch gehindertes Phenol (Alkylphenol),
- c) mindestens ein Dispergiermittel und/oder Detergens,
- i) mindestens ein Metallpassivierungsmittel, das aus den Verbindungen ausgewählt ist, welche einen Triazolbaustein umfassen, wobei sie allein oder in Mischung vorliegen können, und möglicherweise
- d) mindestens einen Säurefänger (acid scavenger auf Englisch) vom Typ aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Amin;
- e) mindestens ein Kältebeständigkeitsadditiv,
- f) mindestens ein(en) Rückverfolgungsmittel oder Marker,
- g) mindestens ein(en) Duftstoff und/oder Geruchsmaskierungsmittel und/oder Geruchsänderungsmittel,
- h) mindestens ein biozides Mittel.

2. Additivzusammensetzungen nach Anspruch 1, die mindestens ein kohlenwasserstoffartiges organisches Lösemittel und/oder mindestens ein(en) Kompatibilisierungsmittel oder Hilfslösemittel umfassen.

3. Additivzusammensetzungen nach Anspruch 2, bei welchen das Metallpassivierungsmittel aus den Aminen ausgewählt ist, die mit Triazolgruppen substituiert sind, wobei sie allein oder in Mischung vorliegen können.

4. Additivzusammensetzungen nach Anspruch 3, bei welchen das Metallpassivierungsmittel aus N,N-bis-(2-Ethylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylmethanamin (CAS 91273-04-0) und N,N'-bis-(2-Ethylhexyl)-4-methyl-1H-benzo-triazol-1-methylamin (CAS 80584-90-3) ausgewählt ist, wobei diese allein oder in Mischung vorliegen können.

5. Additivzusammensetzungen nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 4, wobei

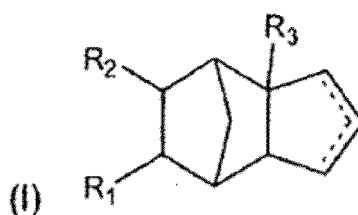
- * die metalldeaktivierenden Mittel oder Chelatbildner a) aus den Aminen ausgewählt sind, welche mit N,N'-Disalicylidengruppen substituiert sind, wie etwa N,N'-Disalicyliden-1,2-diaminopropan (DMD);
- * die Antioxidantien vom Typ Alkylphenol b) aus den Molekülen ausgewählt sind, die mindestens eine sterisch gehinderte Phenolgruppe umfassen (Alkylphenole), wobei sie allein oder in Mischung vorliegen können,
- * die Dispergiermittel und/oder Detergenzien c) aus den substituierten Aminen, den Polyetheraminen, den Produkten, die bei der Reaktion zwischen einem Phenol, das mit einer Kohlenwasserstoffkette substituiert ist, einem Aldehyd, und einem Amin oder Polyamin oder Ammoniak entstehen, den carbonsäuregruppenhaltigen Dispergiermitteln, den amingruppenhaltigen Dispergiermitteln, welche bei der Reaktion zwischen halogenierten aliphatischen Stoffen mit hohem Molekulargewicht und Aminen oder Polyaminen entstehen, den polymerartigen Dispergiermitteln, die bei der Polymerisation von Alkylacrylaten oder Alkylmethacrylaten (Alkylketten von C₈ bis C₃₀) entstehen, den Aminoalkylacrylaten oder Acrylamiden und aus den Acrylaten, die mit Polyethylenoxidgruppen substituiert sind, ausgewählt sind.
- * die möglicherweise vorhandenen Säurefänger d) aus den aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Aminen ausgewählt sind, wobei es sich vorzugsweise um Dimethylcyclohexyldiamin handelt;
- * die möglicherweise vorhandenen Kältebeständigkeits-additive e) aus den Additiven, welche den Fließpunkt (pourpoint) verbessern, den Additiven, welche die Filtrierbarkeitsgrenze (CFPP-Wert) verbessern, den Additiven, welche den Cloudpoint verbessern, und/oder aus den Additiven, welche der Bodensatzbildung entgegenwirken und/oder Paraffine dispergieren, ausgewählt sind,
- * die Metallpassivierungsmittel aus den Aminen ausgewählt sind, welche mit Triazolgruppen substituiert sind, wie etwa aus N,N-bis-(2-Ethylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylmethanamin (CAS 91273-04-0) und N,N'-bis-(2-Ethylhexyl)-4-methyl-1H-benzotriazol-1-methylamin (CAS 80584-90-3).

6. Additivzusammensetzungen nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 5, wobei sie Folgendes umfassen:

- a) mindestens ein metalldeaktivierendes Mittel a), das aus den Aminen ausgewählt ist, welche mit N,N'-Disa-

licyldengruppen substituiert sind, wie etwa N,N'-Disalicyliden-1,2-diaminopropan (DMD),
 b) mindestens ein Antioxidans vom Typ sterisch gehindertes Phenol b), das aus den Molekülen ausgewählt ist,
 welche mindestens eine sterisch gehinderte Phenolgruppe umfassen, wobei sie allein oder in Mischung vorlie-
 gen können,
 5 c) mindestens ein Dispergiermittel und/oder Detergens c), das vorzugsweise aus den PIBSI ausgewählt ist,
 d) mindestens einen Säurefänger vom Typ Amin d),
 i) mindestens ein Metallpassivierungsmittel i), das aus den Aminen ausgewählt ist, welche mit Triazolgruppen
 wie etwa mit Benzotriazol, Toluyltriazol substituiert sind, und möglicherweise,
 e) mindestens ein Additiv, das die Kältebeständigkeit verbessert, wobei es aus den EVA-Copolymeren und/oder
 10 den VEOVA-Terpolymeren e) ausgewählt ist,
 f) mindestens ein(en) Rückverfolgungsmittel oder Marker f),
 g) mindestens ein(en) Duftstoff und/oder Geruchsmaskierungsmittel und/oder Geruchsänderungsmittel, wobei
 dieser/dieses aus den Folgenden ausgewählt ist:

* den organischen trizyklischen Verbindungen, die in der EP 1.591.514 beschrieben sind, wobei es sich
 um organische trizyklische Verbindungen der nachstehenden Formel (I) handelt



wobei der Cyclopentanring gesättigt oder ungesättigt ist und wobei R1, R2, R3, die gleichartig oder ver-
 schiedenartig sein können, aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffresten, die 1 bis 10 Kohlenstoffatome
 umfassen und möglicherweise ein oder mehrere Heteroatome aufweisen, ausgewählt sind, sowie

* den aliphatischen oder aromatischen Aldehyden wie etwa Vanillin,
 * den aliphatischen oder aromatischen Estern wie etwa Benzylacetat,
 * den Alkoholen wie etwa Linalool, den Phenylethylalkoholen,
 * den Ketonen, wie etwa kristallisiertem Kampfer, Ethylmaltol,
 * den ätherischen Ölen, wie etwa ätherischem Öl, das aus Zitrusfrüchten gewonnen wird und/oder
 35 * deren Mischungen,
 und zwar vorzugsweise die Mischung aus mindestens einer organischen trizyklischen Verbindung und
 mindestens einem Aldehyd, einem Ester, einem Hydroxid, einem Keton, einem ätherischen Öl,

h) mindestens ein biozides Additiv h).

7. Additivzusammensetzungen nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 6, wobei sie Folgendes umfassen:

- 0,1 bis 5 Massen-%, und vorzugsweise 1 bis 2 Massen-%, an metalldeaktivierendem/metallaktivierenden
 Mittel(n) a),
- 45 - 1 bis 30 Massen-%, und vorzugsweise 2,5 bis 10 Massen-%, an Antioxidans/Antioxidantien vom Typ sterisch
 gehindertes Phenol (Alkylphenol) b),
- 0,5 bis 20 Massen-%, und vorzugsweise 1 bis 10 Massen-%, an Dispergiermittel(n) und/oder Detergens/De-
 tergenzien c),
- 0 bis 20 Massen-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Massen-% und vorteilhafterweise 1 bis 10 Massen-%, an Säu-
 50 refängern d),
- 0 bis 30 Massen-%, und vorzugsweise 10 bis 20 Massen-%, an Kältebeständigkeitsadditiv(en) e),
- 0 bis 5 Massen-%, und vorzugsweise 0,2 bis 5 Massen-%, an Rückverfolgungsmittel(n) f),
- 0 bis 10 Massen-%, und vorzugsweise 2 bis 5 Massen-%, an Duftstoff(en) und/oder Geruchsmaskierungs-
 mittel(n) und/oder Geruchänderungsmittel(n) g),
- 55 - 0 bis 20 Massen-%, und vorzugsweise 5 bis 10 Massen-% sowie vorteilhafterweise 1 bis 2 Massen-%, an
 biozidem/bioziden Mittel(n) h),
- bis zu 5 Massen-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Massen-%, mit größerem Vorzug 0,5 bis 3,5 Massen-%, an
 Metallpassivierungsmittel(n) i),

- 10 bis 80 Massen-%, und vorzugsweise 20 bis 50 Massen-%, an kohlenwasserstoffartigem/-artigen organisch/organischen Lösemittel(n),
- 10 bis 60 Massen-%, und vorzugsweise 20 bis 40 Massen-%, an Kompatibilisierungsmittel (n) oder Hilfslösemittel(n).

8. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen gemäß der Begriffsbestimmung in einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 7, indem die Bestandteile a) bis c) und der Bestandteil i), sowie möglicherweise die Bestandteile e) bis h) und/oder das beziehungsweise die Lösemittel und/oder Löslichkeitsvermittler und/oder weitere Bestandteile in einem oder mehreren Schritten vermischt werden, vorzugsweise bei Raumtemperatur.

9. Flüssige Kraftstoffzusammensetzung vom Typ Dieseldieselkraftstoff, die Folgendes umfasst:

- einen überwiegenden Anteil einer Mischung auf Grundlage von flüssigen Kohlenwasserstoffen mit Destillationstemperaturen im Bereich von 150 bis 380°C;
- einen geringeren Anteil, welcher mindestens eine Additivzusammensetzung gemäß der Begriffsbestimmung in einem der Ansprüche 1 bis 7 sowie möglicherweise ein oder mehrere weitere Additive, die sich von denjenigen der erfindungsgemäßen Additivzusammensetzung(en) unterscheiden, umfasst.

10. Flüssige Kraftstoffzusammensetzung vom Typ Dieseldieselkraftstoff nach Anspruch 9, die 100 bis 2.000 ppm, vorzugsweise 250 bis 1.000 ppm nach Masse, der Additivzusammensetzung(en) gemäß der Begriffsbestimmung in einem der Ansprüche 1 bis 7 umfasst.

11. Flüssige Kraftstoffzusammensetzung vom Typ Dieseldieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 9 und 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die weiteren Additive aus den Additiven mit schmierender oder verschleiß-mindernder Wirkung, den Verbrennungsverbesserern, den Schaumverhütern, den Korrosionsschutzmitteln, den Detergenzien ausgewählt sind.

12. Flüssige Kraftstoffzusammensetzung vom Typ Dieseldieselkraftstoff nach einem beliebigen der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** ihr die weiteren Additive in Mengen von 50 bis 1.500 ppm nach Masse beigelegt werden.

13. Flüssige Kraftstoffzusammensetzung vom Typ Dieseldieselkraftstoff, der nicht für den Straßenverkehr bestimmt ist, nach einem beliebigen der Ansprüche 9 bis 12, wobei diese mindestens sieben Volumenteile mindestens eines Stoffs aus erneuerbaren Quellen umfasst.

14. Flüssige Kraftstoffzusammensetzung vom Typ Dieseldieselkraftstoff, der nicht für den Straßenverkehr bestimmt ist, nach Anspruch 13, wobei der Stoff aus erneuerbaren Quellen aus den Fettsäureestern ausgewählt ist, welche im Wesentlichen oder ausschließlich tierischen oder pflanzlichen Ursprungs sind.

15. Verwendung der Additivzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, um die Lagerstabilität, die Oxidationsbeständigkeit, die Kältebeständigkeit und insbesondere die Motorleistungen von Dieseldieselkraftstoffen zu verbessern.

Claims

1. Additive compositions comprising the following components:

- a) at least one metal deactivator or chelating agent chosen from the amines substituted by N,N'-disalicylidene groups,
- b) at least one antioxidant of the hindered phenol type (alkylphenol),
- c) at least one dispersant and/or detergent,
- i) at least one metal passivator chosen from compounds comprising a triazole group, alone or in a mixture, and optionally
- d) at least one acid scavenger of the aliphatic, cycloaliphatic or aromatic amine type;
- e) at least one low-temperature performance additive,
- f) at least one tracer or marker,
- g) at least one fragrancant agent and/or agent for masking odours and/or reodorant,

h) at least one biocide.

2. Additive compositions according to claim 1, comprising at least one hydrocarbon organic solvent and/or at least one compatibilizing agent or co-solvent.

3. Additive compositions according to claim 2, in which the metal passivator is chosen from the amines substituted by triazole groups, alone or in a mixture.

4. Additive compositions according to claim 3, in which the metal passivator is chosen from N,N-Bis(2-ethylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylmethanamine, (CAS 91273-04-0) and N,N'-bis-(2 ethylhexyl)-4-methyl-1H-benzotriazole-1-meth-ylamine (CAS 80584-90-3), alone or in a mixture.

5. Additive compositions according to any one of claims 1 to 4, in which

* the metal deactivators or chelating agents a) are chosen from the amines substituted by N,N'-disalicylidene groups, such as N,N'-disalicylidene 1,2-diaminopropane (DMD);

* the antioxidants of alkylphenol type b) are chosen from the molecules comprising at least one hindered phenol group (alkylphenols), alone or in a mixture,

* the dispersants and/or detergents c) are chosen from the substituted amines, the polyetheramines, the products of reaction between a phenol substituted by a hydrocarbon chain, an aldehyde, and an amine or polyamine or ammonia, carboxylic dispersants, aminated dispersants originating from the reaction between halogenated aliphatics of high molecular weight with amines or polyamines, polymeric dispersants obtained by polymerization of alkylacrylates or alkylmethacrylates (C8 to C30 alkyl chains), aminoalkylacrylates or acrylamides and acrylates substituted by poly-(oxyethylene) groups;

* the optional acid scavengers d) are chosen from the aliphatic, cycloaliphatic and aromatic amines, preferably dimethylcyclohexyldiamine;

* the optional low-temperature performance additives e) are chosen from the additives improving the pour point, the additives improving the cold filter plugging point (CFPP), additives improving the cloud point and/or the anti-sedimentation and/or paraffin dispersant additives,

* the metal passivators are chosen from the amines substituted by triazole groups such as N,N-Bis(2-ethylhexyl)-1,2,4-triazol-1-ylmethanamine (CAS 91273-04-0) and the N,N'-bis-(2 ethylhexyl) -4-methyl-1H-benzotriazole amine (CAS 80584-90-3).

6. Additive compositions according to any one of claims 1 to 5, comprising at least

a) at least one metal deactivator a) chosen from the amines substituted by N,N'-disalicylidene groups, such as N,N'-disalicylidene 1,2-diaminopropane (DMD),

b) at least one antioxidant of the hindered phenol type b), chosen from the molecules comprising at least one hindered phenol group, alone or in a mixture,

c) at least one dispersant and/or detergent c) chosen, preferably, from the PIBSIs,

d) at least one acid scavenger of the amine type d),

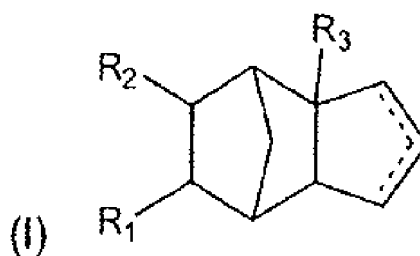
i) at least one metal passivator i) chosen from the amines substituted by triazole groups, such as benzotriazole, toluyltriazole and optionally

e) at least one additive for improving low-temperature performance chosen from the EVA copolymers and/or VEOVA terpolymers e),

f) at least one marker or tracer f),

g) at least one fragranting agent and/or agent for masking odours and/or reodorant, chosen from:

* the organic tricyclic compounds described in EP 1,591,514 which are organic tricyclic compounds of formula (I) below



in which the cyclopentane ring is saturated or unsaturated, and R₁, R₂, R₃, identical or different, are chosen from hydrogen and the hydrocarbon radicals comprising from 1 to 10 carbon atoms and optionally comprising one or more heteroatoms

as well as

- * the aliphatic or aromatic aldehydes such as vanillin,
- * the aliphatic or aromatic esters, such as benzyl acetate,
- * the alcohols, such as linalool, the phenylethyl alcohols,
- * the ketones, such as crystallized camphor, ethyl maltol,
- * the essential oils, such as essential oil derived from citrus fruits and/or
- * mixtures thereof,

and preferably the mixture of at least one organic tricyclic compound and at least one aldehyde, ester, hydroxide, ketone, essential oil, h) at least one biocide additive h).

7. Additive compositions according to any one of claims 1 to 6, comprising:

- from 0.1 to 5% by mass and preferably from 1 to 2% by mass of metal deactivator a),
- from 1 to 30% by mass and preferably from 2.5 to 10% by mass of antioxidant(s) of the hindered phenol type (alkylphenol) b),
- from 0.5 to 20% by mass and preferably from 1 to 10% by mass of dispersant(s) and/or detergent(s) c),
- from 0 to 20% by mass, preferably from 0.5 to 20% by mass and advantageously from 1 to 10% by mass of acid scavengers d),
- from 0 to 30% by mass and preferably from 10 to 20% by mass of low-temperature performance additive(s) e),
- from 0 to 5% by mass and preferably from 0.2 to 5% by mass of tracer(s) f),
- from 0 to 10% by mass and preferably from 2 to 5% by mass of fragranting agent(s) and/or agent(s) for masking odours and/or reodorant(s) g),
- from 0 to 20% by mass and preferably from 5 to 10% by mass and advantageously from 1 to 2% by mass of biocide(s) h),
- up to 5% by mass, preferably from 0.1 to 5% by mass, more preferentially from 0.5 to 3.5% by mass of metal passivator(s) i)
- from 10 to 80% by mass and preferably from 20 to 50% by mass of hydrocarbon organic solvent(s),
- from 10 to 60% by mass and preferably from 20 to 40% by mass of compatibilizing agent(s) or co-solvent(s).

8. Method for the preparation of the compositions as defined in any one of claims 1 to 7 by mixing, preferably at ambient temperature, components a) to c) and component i), and optionally components e) to h) and/or solvent(s) and/or compatibilizing agents and/or other components, in one or more steps.

9. Liquid fuel composition of the gas oil type comprising:

- a majority part of a mixture based on liquid hydrocarbons having distillation temperatures comprised between 150 and 380°C;
- a minority part comprising at least one additive composition as defined in one of claims 1 to 7, and optionally one or more additives other than those of the additive composition(s) according to the invention.

10. Liquid fuel composition of the diesel type according to claim 9 comprising from 100 to 2000 ppm, preferably from 250 to 1000 ppm by mass of additive composition(s) as defined in one of claims 1 to 7.

11. Liquid fuel composition of the diesel type according to one of claims 9 and 10, **characterized in that** the other additives are chosen from the lubricity or anti-wear additives, combustion-improving agents, anti-foaming agents, anticorrosion agents, detergents.

5 12. Liquid fuel composition of the diesel type according to any one of claims 9 to 11, **characterized in that** the other additives are incorporated in quantities ranging from 50 to 1500 ppm by mass.

10 13. Liquid fuel composition of the non-road diesel type according to any one of claims 9 to 12, comprising at least seven parts by volume of at least one product of renewable origin.

14. Liquid fuel composition of the non-road diesel type according to claim 13, in which the product of renewable origin is chosen from the fatty acid esters, essentially or exclusively of animal or vegetable origin.

15 15. Use of the additive compositions according to one of claims 1 to 7, for improving the storage stability, the oxidation resistance, the low-temperature performance, and more particularly the engine performances of the diesel fuel.

20

25

30

35

40

45

50

55

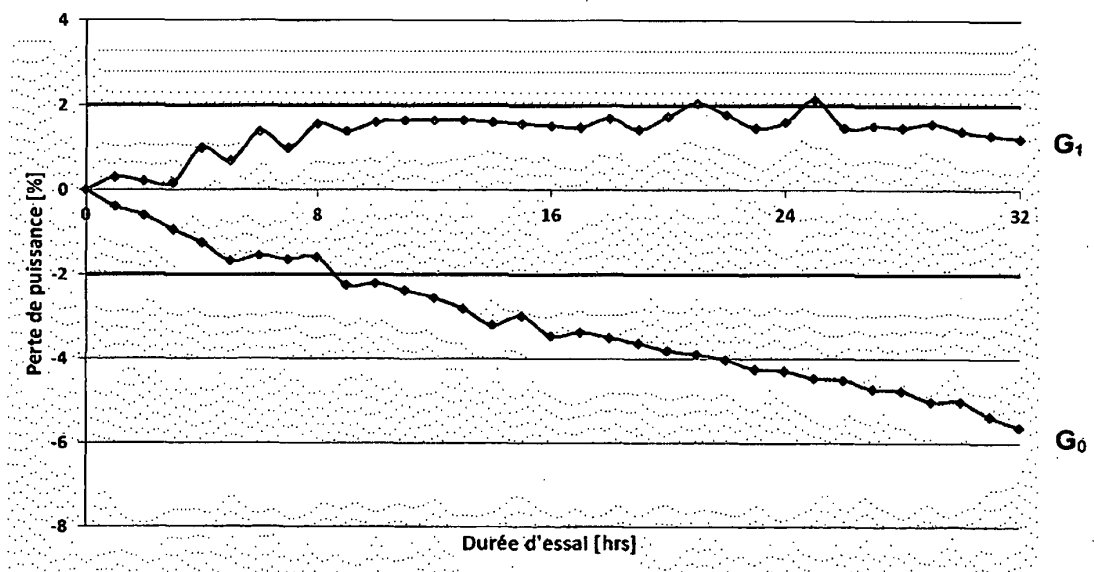


FIGURE 1

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- US 20030196372 A1 [0008]
- CN 102051239 [0009]
- US 20060272597 A [0020]
- US 5697988 A [0030]
- US 3219666 A [0030]
- US 3565804 A [0030]
- US 3329658 A [0030]
- US 3702300 A [0030]
- EP 573490 A [0034]
- EP 71513 A [0035]
- EP 100248 A [0035]
- FR 2528051 [0035]
- FR 2528423 [0035]
- EP 112195 A [0035]
- EP 172758 A [0035]
- EP 271385 A [0035]
- EP 291367 A [0035]
- EP 261959 A [0036]
- EP 593331 A [0036]
- EP 674689 A [0036]
- EP 327423 A [0036]
- EP 512889 A [0036]
- EP 832172 A [0036]
- US 20050223631 A [0036]
- US 5998530 A [0036]
- WO 9314178 A [0036]
- EP 1591514 A [0039] [0043] [0044]

Littérature non-brevet citée dans la description

- Ethylene Amines. **KIRK ; OTHMER**. Encyclopedia of Chemical Technology. Interscience Publishers, 1950, vol. 5, 898-905 [0027]