(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 814 917 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
01.04.2020 Bulletin 2020/14

(21) Numéro de dépôt: **13704128.1**

(22) Date de dépôt: **15.02.2013**

(51) Int Cl.:
C10L 10/04 *(2006.01)* ***C10L 10/08*** *(2006.01)*
C10L 1/19 *(2006.01)* ***C10L 1/198*** *(2006.01)*
C10L 1/14 *(2006.01)* ***C10L 1/188*** *(2006.01)*
C10L 1/224 *(2006.01)* ***C10L 1/238*** *(2006.01)*
C10L 1/2383 *(2006.01)* ***C10L 10/00*** *(2006.01)*
C10L 10/18 *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2013/053049

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2013/120985 (22.08.2013 Gazette 2013/34)

(54) ADDITIFS AMELIORANT LA RESISTANCE A L'USURE ET AU LACQUERING DE CARBURANTS DE TYPE GAZOLE OU BIOGAZOLE

ADDITIVE ZUR VERBESSERUNG DER VERSCHLEISS- UND LACKABLAGERUNGSBESTÄNDIGKEIT VON DIESEL- ODER BIODIESELTREIBSTOFFEN

ADDITIVES FOR IMPROVING THE RESISTANCE TO WEAR AND TO LACQUERING OF DIESEL OR BIODIESEL 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: **17.02.2012 FR 1251512**

(43) Date de publication de la demande:
24.12.2014 Bulletin 2014/52

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

(72) Inventeurs:
- **ARONDEL, Mathieu**
  F-92400 Courbevoie (FR)
- **DUBOIS, Thomas**
  F-69003 Lyon (FR)
- **GERMANAUD, Laurent**
  F-38540 Heyrieux (FR)
- **RODESCHINI, Hélène**
  F-69780 Moins (FR)

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

(56) Documents cités:
EP-A1- 0 826 765
WO-A1-2005/023965
WO-A1-2012/152309
DE-A1-102004 055 589
US-A1- 2008 295 397
US-A1- 2012 010 112

- **"Surfactants Applications for Industrial - Clariant", , 5 juillet 2010 (2010-07-05), XP055057096, Extrait de l'Internet: URL:http://web.archive.org/web/20100705090559/http://www.hui.edu.vn/khoahoa/data/files/SACH THAM KHAO CHDBM/Surfactants_for_Industrial_Applications.pdf [extrait le 2013-03-19]**

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 2 814 917 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

[0001] La présente invention concerne l'utilisation d'additifs pour améliorer la résistance au lacquering de carburants de type (bio)gazole de qualité supérieure.

[0002] La teneur en soufre des carburants gazole (B0) ou biogazole (Bx) a fait l'objet d'une réduction dans de nombreux pays pour des raisons d'environnement, notamment pour réduire les émissions de SO_2. Par exemple, en Europe, la teneur maximale en soufre des carburants de type gazole routier est actuellement de 10 ppm massiques.

[0003] Les procédés de préparation des bases carburants gazole ou diesel à basse teneur en soufre, par exemple les procédés d'hydrotraitement outre le fait de réduire la teneur en soufre, réduisent également la teneur de ces bases carburants diesel en composés aromatiques polycycliques et en composés polaires. Or, il est connu que les carburants gazole ou diesel à basse (inférieure à 100 ppmm) voire très basse teneur en soufre possèdent une aptitude réduite à lubrifier le système d'injection du moteur, ce qui fait que par exemple la pompe d'injection de carburant du moteur peut tomber en panne de manière précoce pendant la durée de vie du moteur, la panne se produisant par exemple dans des systèmes d'injection de carburant sous haute pression, tels que des distributeurs rotatifs sous haute pression, des pompes en ligne, des pompes combinées, avec des injecteurs et des injecteurs.

[0004] Des additifs de lubrifiance et/ou d'anti-usure pour fuel oils ont été décrits dans EP 680 506 ; ces additifs comprennent un ester d'un acide carboxylique et d'un alcool, dans lequel l'acide a de 2 à 50 atomes de carbone, et l'alcool a un ou plusieurs atomes ; un des additifs préférés est le monooléate de glycérol (GMO).

[0005] Dans EP 839174, sont décrits des additifs lubrifiants comprenant :

a) un ester obtenu par réaction d'un acide monocarboxylique insaturé et d'un alcool polyhydroxylé
b) un ester obtenu par réaction d'un acide monocarboxylique insaturé et d'un alcool polyhydroxylé ayant au moins 3 groupes hydroxy,

les esters a) et b) étant différents. Outre leurs propriétés lubrifiantes, ces mélanges d'esters présentent une filtrabilité (mesurée selon la norme IP 387) particulièrement bonne ; les mélanges d'esters préférés sont les mélanges comprenant majoritairement du monooléate de glycérol et de monolinoléate de glycérol, de préférence en proportions sensiblement égales.

[0006] Dans EP 915 944, sont décrits des additifs anti-usure pour carburants diesel à faible teneur en soufre constitués par une combinaison d'au moins un hydrocarbure aliphatique monocarboxylique, saturé ou insaturé, de chaîne linéaire comprise entre 12 et 24 atomes de carbone et au moins un composé hydrocarboné polycyclique choisi dans le groupe constitué par les acides résiniques naturels, et les dérivés carboxylates d'amines, esters et nitriles de ces acides. Ces additifs peuvent par exemple dériver du tallol (en anglais « tall oil »). Dans US 2012/0010112 A1, sont décrits des additifs pour améliorer la résistance au lacquering de carburants de type gazole.

[0007] Cependant les carburants gazole ou diesel et notamment les carburants de qualité supérieure additivés avec ces additifs anti-usure se sont parfois révélés avoir des propriétés en résistance au lacquering non satisfaisantes.

[0008] Les carburants diesel commercialisés doivent respecter des spécifications nationales ou supranationales (par exemple la norme EN 590 pour les carburants diesel dans l'UE). Pour les carburants commerciaux, il n'existe aucune obligation légale concernant l'incorporation d'additifs (composés chimiques incorporés dans les carburants pour en améliorer les propriétés, par exemple additifs améliorant la tenue à froid) ; les compagnies pétrolières, les distributeurs sont libres d'ajouter ou non des additifs à leurs carburants. Du point de vue commercial, dans le domaine de la distribution des carburants, on distingue les carburants « premier prix », pas ou peu additivés, des carburants de qualité supérieure dans lesquels sont incorporés un ou plusieurs additifs pour en améliorer les performances (au-delà des performances réglementaires). Au sens de la présente invention, on entend par carburant de qualité supérieure de type gazole ou biodiesel tout carburant gazole ou biodiesel additivé avec au moins 50 ppm massiques d'au moins un composé choisi parmi les réducteurs de dépôts, les détergents, les dispersants.

[0009] On distingue les carburants diesel de type B0, qui ne contiennent pas de composé oxygéné, des carburants biodiesel de type Bx qui contiennent x % (v/v) d'esters d'huiles végétales ou d'acides gras, le plus souvent esters méthyliques (EMHV ou EMAG)

On a constaté que certains carburants diesel ou biodiesel de qualité supérieure sont parfois la cause de dépôts sur les aiguilles d'injecteur des systèmes d'injection de moteurs diesel, notamment ceux de type Euro 3 à Euro 6.

[0010] Ce phénomène de dépôts est également connu sous le terme anglais de lacquering qui sera utilisé dans la description qui suit ou sous l'acronyme anglais IDID (internai diesel injector deposits). Au sens de la présente invention, le phénomène de lacquering ne concerne pas les dépôts externes au système d'injection relatifs au cokage (coking en anglais) ou bouchage des buses d'injection (nozzle coking ou fouling) tels que simulés par exemple par l'essai moteur standard CEC F098-08 DW10B, en particulier lorsque le carburant testé est contaminé par du zinc métallique.

[0011] Le phénomène de lacquering peut être localisé sur l'extrémité des aiguilles d'injecteurs, à la fois sur la tête et sur le corps des aiguilles du système d'injection du carburant mais aussi dans tout le système de commande de la levée

d'aiguilles (clapets) du système d'injection, pour les moteurs de véhicules fonctionnant avec un carburant diesel ou biodiesel, et notamment pour les carburants (bio)diesel de qualité supérieure. Ce phénomène de lacquering peut à terme, générer une perte de débit de carburant injecté et donc une perte de puissance du moteur.

[0012] On distingue en général 2 types de dépôts de type lacquering :

1. des dépôts plutôt blanchâtres et pulvérulents ; par analyse, on constate que ces dépôts consistent essentiellement en des savons de sodium (carboxylate de sodium, par exemple) et/ou de calcium (dépôts de type 1) ;
2. des dépôts organiques assimilables à des vernis colorés localisés sur le corps de l'aiguille (dépôts de type 2).

[0013] Pour ce qui concerne les dépôts de type 1, les sources de sodium dans les carburants biogazole de type Bx peuvent être multiples :

- les catalyseurs de transestérification des huiles végétales pour la production des esters de type esters (m)éthyliques d'acides gras tel que le méthanoate de sodium ;
- une autre source possible de sodium peut provenir des inhibiteurs de corrosion utilisés pour le transport de produits pétroliers dans certains tuyaux (en anglais « pipes »), tel que le nitrite de sodium ;
- enfin des pollutions exogènes accidentelles, via l'eau ou l'air par exemple, peuvent contribuer à introduire du sodium dans les carburants (le sodium étant un élément très répandu).

[0014] Les sources possibles d'acides dans les carburants de type Bx peuvent être multiples, par exemple :

◦ les acides résiduels des biocarburants (voir la norme EN14214 qui fixe un taux maximal d'acides autorisé)
◦ les inhibiteurs de corrosion utilisés pour le transport de produits pétroliers dans certains tuyaux (en anglais « pipes ») tels que le DDSA (anhydride dodécénylsuccinique) ou le HDSA (anhydride hexadécénylsuccinique) ou certains de leurs dérivés fonctionnels tels que les acides.

[0015] Pour ce qui concerne les dépôts organiques de type 2, certaines publications précisent qu'ils peuvent notamment provenir de réactions entre les réducteurs de dépôts/dispersants (par exemple de type polyisobutylènesuccinimide (PIBSI)) et les acides (qui seraient présents entre autres en tant qu'impuretés des esters d'acides gras du biodiesel).

[0016] Dans la publication SAE 880493, *Reduced Injection Needle Mobility Caused by Lacquer Deposits from Sunflower Oil,* les auteurs M Ziejewski et HJ Goettler décrivent le phénomène de lacquering et ses conséquences néfastes pour le fonctionnement de moteurs fonctionnant avec des huiles de tournesol comme carburant.

[0017] Dans la publication SAE 2008-01-0926, *Investigation into the Formation and Prevention of Internal Diesel Injector Deposits,* les auteurs J Ullmann, M Geduldig, H Stutzenberger (Robert Bosch GmbH) et R Caprotti, G Balfour (Infineum) décrivent aussi les réactions entre les acides et les réducteurs de dépôts/dispersants pour expliquer les dépôts de type 2.

[0018] Par ailleurs, dans la publication SAE International, 2010-01-2242, Internal Injector Deposits in High-Pressure Common Rail Diesel Engines, les auteurs S. Schwab et al., expliquent que les parties internes des injecteurs sont généralement recouvertes par un dépôt légèrement coloré et visible à l'œil nu. Leurs analyses ont permis de déterminer qu'il s'agissait majoritairement de sels de sodium d'acides alkényl- (hexadécényl- ou dodécényl-)-succiniques ; le sodium provenant de desséchants, d'eau caustique utilisée en raffinerie, d'eau de fonds de bacs ou d'eau de mer, et les diacides succiniques étant utilisés comme inhibiteurs de corrosion ou présents dans les paquets multifonctionnels d'additifs. Une fois formés, ces sels sont insolubles dans les carburants diesel à basse teneur en soufre, et comme ils existent sous forme de fines particules, passent au travers des filtres gazole et viennent se déposer à l'intérieur des injecteurs. Dans cette publication, le développement d'un essai moteur est décrit et permet de reproduire les dépôts. La publication insiste sur le fait que seuls les diacides génèrent des dépôts, contrairement aux monoacides carboxyliques ou aux esters neutres des acides organiques.

[0019] Dans la publication SAE International, 2010-01-2250, Deposit Control in Modem Diesel Fuel Injection System, les auteurs, R.Caprotti, N. Bhatti and G. Balfour, étudient aussi le même type de dépôts internes dans les injecteurs et affirment que l'apparition de dépôts n'est pas liée spécifiquement à un type de carburant (B0 ou contenant des EMAG(Bx)) ni à un type de véhicules (véhicules légers ou poids lourds) équipés de motorisations modernes (common rail). Ils montrent la performance d'un nouveau réducteur de dépôts/dispersant, efficace sur tous types de dépôts (coking et lacquering).

[0020] Le document DE 10 2004 055589 décrit des esters obtenus à partir d'acides carboxyliques comprenant de 11 à 21 atomes de carbone et de diglycérol, oligoglycérols et/ou polyglycérols. Ces esters sont utilisés pour améliorer la lubrifiance de carburant diesel. Ce document ne concerne pas l'amélioration de la résistance au lacquering de carburants de type (bio)gazole de qualité supérieure.

[0021] Les dépôts dus au phénomène de lacquering sont insolubles dans les carburants diesel à basse teneur en

soufre et les carburants biodiesel. Ces dépôts existent sous forme de fines particules et peuvent passer au travers des filtres gazole et se déposer à l'intérieur des injecteurs.

[0022] L'accumulation des dépôts de type lacquering tels que décrits ci-dessus peut entraîner les inconvénients suivants :

- un ralentissement de la réponse de l'injecteur de carburant,
- le collage des pièces internes, ce qui peut entraîner une perte de contrôle du temps d'injection ainsi que de la quantité de carburant fournie par injection,
- une perte de maniabilité du véhicule,
- des variations de puissance,
- une augmentation de la consommation de carburant,
- une augmentation des polluants,
- une perturbation de la combustion, puisque la quantité de carburant injectée ne sera pas celle prévue en théorie et le profil de l'injection sera différent,
- un ralenti instable du véhicule,
- une augmentation du bruit produit par le moteur,
- une baisse de la qualité de la combustion sur le long terme,
- une baisse de la qualité de la pulvérisation.

[0023] Dans le cas où il y aurait un fort dépôt de type lacquering, le véhicule pourrait avoir de grandes difficultés à démarrer, voire ne plus démarrer du tout, puisque l'aiguille permettant l'injection serait bloquée.

[0024] La présente invention permet de surmonter les inconvénients indiqués ci-dessus.

[0025] La présente invention propose des additifs susceptibles d'améliorer de manière tangible non seulement la résistance à l'usure de carburants (bio)diesel ou bio(gazole) à faible teneur en soufre, typiquement inférieure à 100 ppm massiques mais aussi la résistance au lacquering de carburants (bio)diesel de qualité supérieure, i-e additivés avec au moins 50 ppm massiques d'au moins un composé choisi parmi les réducteurs de dépôts, les détergents, les dispersants.

[0026] La présente invention concerne l'utilisation d'additifs pour améliorer la résistance au lacquering de carburants de type (bio)gazole de qualité supérieure, lesdits additifs comprenant au moins 50% en masse de monoester(s) et/ou diester(s) de polyglycérols, lesdits polyglycérols ayant de 2 à 5 motifs glycérol par molécule et les motifs esters étant dérivés d'acide(s) gras, le ou les acides gras ayant éventuellement une ou plusieurs insaturations éthyléniques, et plus de 50% en nombre des chaînes grasses comprenant entre 12 et 24 atomes de carbone.

[0027] Au sens de la présente invention, on entend par carburant de qualité supérieure de type gazole ou biodiesel tout carburant gazole ou biodiesel, dans lesquels sont incorporés un ou plusieurs additifs pour en améliorer les performances (au-delà des performances réglementaires), de préférence, tout carburant gazole ou biodiesel additivé avec au moins 50 ppm massiques d'au moins un composé choisi parmi les réducteurs de dépôts, les détergents, les dispersants.

[0028] Le réducteur de dépôts/détergent/dispersant est choisi parmi :

◦ les anhydrides d'acide succinique substitués, notamment les anhydrides polyisobuténylsucciniques, souvent dénommés PIBSA, dans lesquels le groupement polyisobutylène (encore appelé polyisobutène) a une masse moléculaire comprise entre 140 et 5000 et de préférence entre 500 et 2000 ou de préférence entre 750 et 1250,

[0029] Un autre objet de l'invention concerne des carburants (bio)gazole de qualité supérieure et de résistance au lacquering améliorée, additivés avec au moins 50 ppm m/m d'au moins un composé choisi parmi les réducteurs de dépôts, les détergents, les dispersants et avec au moins un additif tel que défini dans la présente invention.

[0030] Ces problèmes de résistance à l'usure de carburants (bio)diesel à faible teneur en soufre et de résistance au lacquering de carburants (Bx ou biodiesel) sont résolus par l'utilisation d'au moins un additif qui comprend au moins 50 % en masse de monoester(s) et/ou diester(s) de polyglycérols, lesdits polyglycérols ayant de 2 à 5 motifs glycérol par molécule et les esters étant dérivés d'acide(s) gras, le ou les acides gras ayant éventuellement une ou plusieurs insaturations éthyléniques, et la majorité, c'est-à-dire plus de 50 % en nombre des chaînes grasses comprend entre 12 et 24 atomes de carbone.

[0031] La conversion sélective du glycérol en polyglycérols (PG) et en esters de polyglycérols (EPG) est une réaction importante conduisant, comme indiqué précédemment à divers agents tensioactifs biodégradables très largement utilisés en industrie. Les polyglycérols peuvent être obtenus par oligomérisation du glycérol. Généralement, la réaction est effectuée en présence de catalyseurs homogènes ou hétérogènes acides ou basiques.

[0032] En général, les polyglycérols sont des mélanges d'homologues proches avec une molécule ciblée majoritaire. Ainsi par exemple le diglycérol commercialisé par la société Fluka a la répartition suivante avec 87% de diglycérol et 10% de tri- et tétraglycérol.

[0033] La synthèse des mono- et diesters d'acide(s) gras et de polyglycérol(s) est connue en soi ; ils peuvent par exemple être préparés par estérification d'acide(s) gras et de diglycérol dans le cas des mono- et diesters de diglycérol

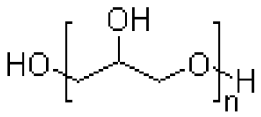
(ou de triglycérol dans le cas des mono- et diesters de triglycérol). Le produit issu de cette réaction d'estérification comprend un mélange de mono-, di- ; tri- et tétra-esters de polyglycérol, (par exemple diglycérol, triglycérol, mélange de di- et de triglycérol), ainsi que de faibles quantités d'acide(s) gras et de polyglycérol, (par exemple diglycérol, triglycérol, mélange de di- et de triglycérol) qui n'ont pas réagi.

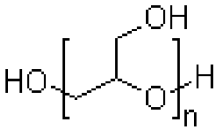
[0034] A titre d'exemple, le brevet EP 1 679 300 décrit un procédé de production d'esters d'acide gras et de polyglycérol, dans lequel du glycérol est ajouté à un mélange réactionnel obtenu par une réaction d'estérification directe entre du polyglycérol et un acide gras à une température allant de 60°C à moins de 180°C, et la phase glycérolique contenant des polyglycérols non réagis est séparée et éliminée.

[0035] Les esters d'acide(s) gras et de polyglycérols sont connus de longue date comme tensio-actifs non-ioniques ; étant biodégradables et biocompatibles, ils sont notamment utilisés pour l'alimentation et les soins à la personne.

[0036] Dans US 5 632 785, les esters de polyglycérol sont décrits comme additifs « Fuel Economy » de tout type de carburant ; seul le tétraoléate de décaglycérol est exemplifié dans un carburant essence comme additif « Fuel Economy ».

[0037] Les polyglycérols peuvent être représentés par l'une des formules générales suivantes :





où $n \geq 2$, représente le nombre de motifs glycérol du polyglycérol.

[0038] Les polyglycérols (PG) sont caractérisés par leur masse moléculaire, leur nombre de groupements hydroxyles et leur indice d'hydroxyle, tels que mentionnés dans le tableau ci-dessous.

polyglycérol	n	Masse moléculaire	Nombre d'OH	Indice d'hydroxyle (mg KOH/g)
diglycérol	2	166	4	1352
triglycérol	3	240	5	1169
tétraglycérol	4	314	6	1071
pentaglycérol	5	388	7	1012

[0039] Les acides gras dont sont issus les esters de polyglycérols selon l'invention peuvent être choisis parmi les stéarate, isostéarate, oléate, linoléate, linolénate, béhénate, arachidonate, ricinoléate, palmitate, myristate, laurate, caprate, et leurs mélanges et les esters correspondants tels que le mélange Diglycérylmonostéarate (CAS 12694-22-3), Polyglycéryl - 2 diisostéarate, ou diglycéryl diisostéarate (CAS 67938-21-0), Polyglycéryl-2 isostéarate (CAS 73296-86-3), Polyglycéryl-2 isostéarate (CAS 81752-33-2), Polyglycéryl-2 oléate (CAS 96499-68-2), Diglycéryl monooléate (CAS 49553-76-6), Polyglycéryl-2 triisostéarate (CAS 120486-24-0), Polyglycéryl-3 caprate (CAS 133654-02-1), Triglycérylcaprate (CAS 51033-30-8), Polyglycéryl-3 distéarate (CAS 94423-19-5), Polyglycéryl-3 isostéarate (CAS 127512-63-4), Polyglycéryl-3 diisostéarate (CAS 66082-42-6), polyglycéryl-3 monooléate (CAS 33940-98-6), Polyglycéryl-3 dioléate (CAS 79665-94-4), Polyglycérol-3 trioléate (CAS 79665-95-5).

[0040] Les acides gras peuvent provenir de la transestérification ou de la saponification d'huiles végétales et/ou de graisses animales. Les huiles végétales et/ou les graisses animales préférées seront choisies en fonction de leur concentration en acide oléique. On pourra se reporter par exemple au Tableau 6.21 du chapitre 6 de l'ouvrage Carburants & Moteurs de J.C. Guibet et E. Faure, édition 2007 dans lequel sont indiquées les compositions de plusieurs huiles végétales et graisses animales.

[0041] Les acides gras peuvent également provenir d'acides gras dérivés de tallol (en anglais « tall oil fatty acid » TOFA) qui comprennent une quantité majoritaire d'acides gras, typiquement supérieure ou égale à 90 % massiques ainsi que des acides résiniques et d'insaponifiables en quantité minoritaire, i-e en quantités en général inférieures à 10 % massiques.

[0042] Des additifs préférés selon l'invention susceptibles d'améliorer la résistance à l'usure de carburants (bio)diesel à faible teneur en soufre et la résistance au lacquering de carburants (bio)diesel de qualité supérieure comprennent des

esters partiels de diglycérol ou de triglycérol avec au moins 50 % en masse de monoester - et/ou de diester(s) d'acide oléique et de diglycérol, donc de mono-oléate(s) de diglycérol (DGMO) et/ou de dioléate(s) de diglycérol (DGDO).

[0043] D'autres additifs préférés comprennent au moins 50 % en masse de mono-et/ou de diester(s) d'acide oléique et de triglycérol, donc de mono-oléate(s) de triglycérol et/ou de dioléate(s) de triglycérol.

[0044] D'autres additifs préférés comprennent au moins 50 % en masse de mono-et/ou de diester(s) d'acide oléique et de diglycérol et/ou de triglycérol.

[0045] L'utilisation de ces additifs permet d'améliorer le pouvoir lubrifiant des carburants diesel ou biodiesel à bas taux de soufre pour moteurs à compression dans lesquels ils sont incorporés. L'utilisation de ces additifs dans des carburants (bio)diesel permet de réduire la vitesse d'usure dans le système d'admission ou d'injection du carburant, notamment sur la pompe d'injection.

[0046] Les carburants diesel (carburants liquides pour moteurs à compression) comprennent des distillats moyens de température d'ébullition comprise entre 100 et 500°C ; leur température de cristallisation commençante TCC est souvent supérieure ou égale à -20°C, en général comprise entre -15°C et +10°C. Ces distillats sont des mélanges de bases pouvant être choisies par exemple parmi les distillats obtenus par distillation directe de pétrole ou d'hydrocarbures bruts, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, des distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS (par désulfuration de résidu atmosphérique) et/ou de viscoréduction.

[0047] Les carburants diesel peuvent également contenir des coupes légères comme les essences issues de la distillation, des unités de craquage catalytique ou thermique, des unités d'alkylation d'isomérisation, de désulfuration, des unités de vapocraquage.

[0048] En outre, les carburants diesel peuvent contenir de nouvelles sources de distillats, parmi lesquelles on peut notamment citer :

- les coupes les plus lourdes issues des procédés de craquage et de viscoréduction concentrées en paraffines lourdes, comprenant plus de 18 atomes de carbone,
- les distillats synthétiques issus de la transformation du gaz tels que ceux issus du procédé Fischer Tropsch,
- les distillats synthétiques résultant du traitement de la biomasse d'origine végétale et/ou animale, comme notamment le NexBTL, prise seule ou en mélange. La biomasse végétale ou animale et les huiles végétales ou animales pouvant être hydrotraitées ou hydrodésoxygénées,
- les gazoles de coker,
- les alcools, tels que méthanol, éthanol, butanols, les éthers, (MTBE, ETBE, ...) en général utilisés en mélange avec les carburants essence, mais parfois avec des carburants plus lourds de type gazole,
- les huiles végétales et/ou animales et/ou leurs esters, tels que les esters méthyliques ou éthyliques d'huiles végétales ou d'acides gras (EMHV, EEHV, EMAG),
- les huiles végétales et/ou animales hydrotraitées et/ou hydrocraquées et/ou hydrodéoxygénées (HDO),
- et/ou encore les biodiesels d'origine animale et/ou végétale.

[0049] Ces nouvelles bases carburants et combustibles peuvent être utilisées seules ou en mélange avec des distillats moyens pétroliers classiques comme base(s) carburant ; elles comprennent en général de longues chaînes paraffiniques supérieures ou égales à 10 atomes de carbone et préférentiellement de C14 à C30.

[0050] Dans le cadre de la présente invention, les carburants diesel ont une teneur en soufre inférieure ou égale à 500 ppm massiques, avantageusement inférieure ou égale à 100 ppm massiques, et pouvant s'abaisser à une teneur inférieure ou égale à 50 ppm massique, voire même inférieure ou égale à 10 ppm massiques (c'est le cas des carburants diesel pour véhicules actuels dont le taux de soufre selon la norme européenne EN 590 actuellement en vigueur doit être inférieur ou égal à 10 ppm massiques).

[0051] Les additifs de résistance à l'usure et de résistance au lacquering pour carburants diesel selon l'invention peuvent être incorporés aux carburants jusqu'à une valeur allant jusqu'à 10 % massiques, et avantageusement de manière à ce que la concentration en mono- et di-ester(s) de diglycérol et/ou de triglycérol dans le carburant final soit comprise entre 20 et 1.000 ppm massiques, et de préférence entre 30 et 200 ppm massiques m/m, c'est-à dire ppm massiques rapportés à la masse totale du carburant additivé.

[0052] Selon un mode de réalisation, les compositions de carburant (bio) gazole de qualité supérieure, contiennent au moins 50 ppm massiques d'au moins un composé choisi parmi les réducteurs de dépôts, les détergents, les dispersants et contiennent au moins un additif selon l'invention et éventuellement au moins un ou plusieurs autres additifs fonctionnels.

[0053] L'homme du métier adaptera aisément le taux d'addivation en additifs selon l'invention en fonction de la dilution éventuelle de l'additif dans un solvant, la présence éventuelle d'autres composants issus par exemple de la réaction d'estérification et/ou d'autres additifs fonctionnels incorporés dans le carburant final.

[0054] Les additifs anti-usure et anti-lacquering de la présente invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec d'autres additifs fonctionnels, tels que les réducteurs de dépôt/dispersants, les anti-oxydants, les améliorants de

combustion, les inhibiteurs de corrosion, les additifs de tenue à froid (améliorant le point de trouble, la vitesse de sédimentation, la filtrabilité et/ou l'écoulement à froid), les colorants, les désémulsionnants, les désactivateurs de métaux, les agents anti-mousse, les agents améliorant l'indice de cétane, les co-solvants, les agents compatibilisants, d'autres additifs anti-usure que ceux de la présente invention, ...

[0055] De manière non exhaustive, le ou les autres additifs fonctionnels peuvent être choisis parmi :

- ❖ les additifs améliorant de combustion ; pour les carburants de type gazole, on peut citer les additifs procétane, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les nitrates d'alkyle, de préférence le nitrate de 2-éthyl hexyle, les peroxydes d'aryle, de préférence le peroxyde de benzyle, et les peroxydes d'alkyle, de préférence le peroxyde de di ter-butyle; pour les carburants de type essence, on peut citer les additifs améliorant l'indice d'octane; pour les combustibles tels que fioul domestique, fioul lourd, fioul marine, on peut citer le méthylcyclopentadiényl manganèse tricarbonyle (MMT) ;
- ❖ les additifs anti-oxydants, tels que des amines aliphatiques, aromatiques, les phénols encombrés, tels que BHT, BHQ ;
- ❖ les désémulsionnants ou désémulsifiants ;
- ❖ les additifs anti-statiques ou améliorants de conductivité ;
- ❖ les colorants ;
- ❖ les additifs anti-mousse, notamment (mais non limitativement) choisis par exemple parmi les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, et les amides d'acides gras issus d'huiles végétales ou animales; des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 861 182, EP 663 000, EP 736 590 ;
- ❖ les additifs anti-corrosion tels que les sels d'ammonium d'acides carboxyliques ;
- ❖ les agents chélatants et/ou les agents séquestrants de métaux, tels que les triazoles, les disalicylidène alkylène diamines, et notamment le N,N' bis (salicylidène)propane diamine ;
- ❖ les additifs de tenue à froid et notamment les additifs améliorant le point de trouble, notamment (mais non limitativement) 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 ; les additifs d'anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines notamment (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 phtalamique et d'amine grasse à double chaîne; des résines alkyl phénol/aldéhyde ; des exemples de tels additifs sont donnés dans EP 261 959, EP 593 331, EP 674 689, EP 327 423, EP 512 889, EP 832 172 ; US 2005/0223631 ; US 5 998 530 ; WO 93/14178; 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 décrits dans EP 573 490 ;
- ❖ d'autres additifs améliorant la tenue à froid et la filtrabilité (CFI), tels que les copolymères EVA et/ou EVP ;
- ❖ les passivateurs de métaux, tels que les triazoles, les benzotriazoles alkylés ;
- ❖ les neutralisateurs d'acidité tels que les alkylamines cycliques ;
- ❖ les marqueurs, notamment les marqueurs imposés par la réglementation, par exemple les colorants spécifiques à chaque type de carburant ou combustible.
- ❖ les agents parfumants ou masquants d'odeurs, tels que ceux décrits dans EP 1 591 514 ;
- ❖ d'autres additifs de lubrifiance, agents anti-usure et/ou modificateurs de frottement que ceux décrits précédemment, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, notamment le monooléate de glycérol, et les dérivés d'acides carboxyliques mono- et polycycliques; des exemples de tels additifs sont donnés dans les documents suivants: EP 680 506, EP 860 494, WO 98/04656, EP 915 944, FR2 772 783, FR 2 772 784.

[0056] Les éventuels autres additifs sont en général incorporés en quantités allant de 50 à 1.500 ppm m/m, c'est-à dire ppm massiques rapportés à la masse totale du carburant additivé.

[0057] Ces additifs peuvent être incorporés aux carburants selon tout procédé connu ; à titre d'exemple, l'additif ou le mélange d'additifs peut être incorporé sous forme de concentré comprenant le(s) additif(s) et un solvant, compatible avec le carburant (bio) diesel, l'additif étant dispersé ou dissout dans le solvant. De tels concentrés contiennent en général de 20 à 95 % en masse de solvants.

[0058] Les solvants sont des solvants organiques qui contiennent en général des solvants hydrocarbonés. A titre d'exemple de solvants, on peut citer les fractions de pétrole, telles que le naphta, le kérosène, l'huile de chauffe; les hydrocarbures aromatiques aliphatiques et/ou aromatiques tels que l'hexane, le pentane, le décane, le pentadécane, le toluène, le xylène, et/ou l'éthylbenzène et les alcoxyalcanols tels que le 2-butoxyéthanol et/ou les mélanges d'hydrocarbures tels que les mélanges de solvants commerciaux comme par exemple Solvarex 10, Solvarex LN, Solvent Naphta, Shellsol AB, Shellsol D, Solvesso 150, Solvesso 150 ND, Solvesso 200, Exxsol, ISOPAR et éventuellement

des adjuvants de dissolution polaires, comme le 2-éthylhexanol, le décanol, l'isodécanol et/ou l'isotridécanol.

[0059] L'invention concerne l'utilisation d'au moins une composition d'additifs selon l'invention incorporée dans un carburant de type diesel ou biodiesel de qualité supérieure pour améliorer la résistance au lacquering, i-e encrassement sur la tête et/ou sur le corps des aiguilles du système d'injection du carburant mais aussi dans tout le système de commande de la levée d'aiguilles (clapets) du système d'injection, notamment pour les moteurs pourvus des système d'injection de carburant de type Euro 4 à Euro 6.

[0060] L'invention concerne également un procédé d'amélioration de la résistance au lacquering comprenant l'introduction d'additifs dans un carburant de type (bio)gazole de qualité supérieure, lesdits additifs comprenant au moins 50 % en masse de monoester(s) et/ou diester(s) de polyglycérols, lesdits polyglycérols ayant de 2 à 5 motifs glycérol par molécule est les motifs esters étant dérivés d'acide(s) gras, le ou les acides gras ayant éventuellement une ou plusieurs insaturations éthyléniques, et plus de 50 % en nombre des chaînes grasses comprenant entre 12 et 24 atomes de carbone.

[0061] De préférence, le procédé d'amélioration de la résistance au lacquering selon l'invention présente les caractéristiques suivantes :

- les carburants de type (bio)gazole de qualité supérieure ont un taux de soufre inférieur ou égal à 500 ppm,
- les additifs comprennent des esters partiels de diglycérol et/ou de triglycérol,
- les esters partiels de diglycérol et/ou de triglycérol comprennent au moins 50 % en masse de monoester - et/ou de diester(s) d'acide oléique et de diglycérol, donc de mono-oléate(s) de diglycérol (DGMO) et/ou de dioléate(s) de diglycérol (DGDO) soit au moins 50 % en masse de mono- et/ou de diester(s) d'acide oléique et de triglycérol, soit au moins 50 % en masse de mono- et/ou de diester(s) d'acide oléique et de diglycérol et/ou de triglycérol,
- les additifs comprennent en outre un ou plusieurs autres additifs fonctionnels, tels que les réducteurs de dépôt/dispersants, les anti-oxydants, les améliorants de combustion, les inhibiteurs de corrosion, les additifs de tenue à froid (améliorant le point de trouble, la vitesse de sédimentation, la filtrabilité et/ou l'écoulement à froid), les colorants, les désémulsionnants, les désactivateurs de métaux, les agents anti-mousse, les agents améliorant l'indice de cétane, les co-solvants, les agents compatibilisants, d'autres additifs de lubrifiance, agents anti-usure et/ou modificateurs de frottement, et éventuellement un ou plusieurs solvants.

[0062] Selon un mode de réalisation particulier, le procédé d'amélioration de la résistance au lacquering selon l'invention permet également d'améliorer la résistance à l'usure, notamment des injecteurs, et la lubrifiance de carburants (bio)gazole ayant un taux de soufre inférieur ou égal à 500 ppm massiques.

[0063] Le procédé d'amélioration de la résistance au lacquering selon l'invention permet d'éviter et/ou réduire et/ou retarder :

- un ralentissement de la réponse de l'injecteur de carburant,
- le collage des pièces internes, ce qui peut entraîner une perte de contrôle du temps d'injection ainsi que de la quantité de carburant fournie par injection,
- une perte de maniabilité du véhicule,
- des variations de puissance,
- une augmentation de la consommation de carburant,
- une augmentation des polluants,
- une perturbation de la combustion, puisque la quantité de carburant injectée ne sera pas celle prévue en théorie et le profil de l'injection sera différent,
- un ralenti instable du véhicule,
- une augmentation du bruit produit par le moteur,
- une baisse de la qualité de la combustion sur le long terme,
- une baisse de la qualité de la pulvérisation.

[0064] Les inventeurs ont également mis au point une nouvelle méthode fiable et robuste pour évaluer la sensibilité des carburants (bio)gazole, notamment ceux de qualité supérieure, au lacquering. Cette méthode, à la différence des méthodes décrites dans les publications citées précédemment, n'est pas une méthode de laboratoire mais est basée sur des essais moteurs et donc présente un intérêt technique et permet de quantifier l'efficacité des additifs ou des compositions d'additifs contre le lacquering. La méthode de mesure du lacquering mise au point par les inventeurs est détaillée ci-dessous :

- Le moteur utilisé est un moteur quatre cylindres et 16 soupapes diesel à injection haute pression Common Rail d'une cylindrée de 1.500 cm^3 et d'une puissance de 80 CV : la régulation de pression d'injection du carburant se faisant dans la partie haute pression de la pompe.
- Le point de puissance est de 40 h à 4.000 trs/min ; la position de l'injecteur dans la chambre est descendue de 1

mm par rapport à sa position nominale, ce qui d'une part favorise le dégagement d'énergie thermique de la combustion, et d'autre part rapproche l'injecteur de la chambre de combustion.

- Le débit de carburant injecté est ajusté de manière à obtenir une température à l'échappement de 750°C en début d'essai.
- L'avance à l'injection a été augmentée de 1,5° vilebrequin par rapport au réglage nominal (on passe de + 12,5° à + 14° vilebrequin) toujours dans le but d'augmenter les contraintes thermiques subies par la buse de l'injecteur.
- Enfin, pour augmenter les contraintes subies par le carburant, la pression d'injection a été augmentée de 10 MPa par rapport à la pression nominale (c'est-à-dire passage de 140 MPa à 150 MPa) et la température est régulée à 65°C en entrée pompe haute pression.

[0065] La technologie utilisée pour les injecteurs nécessite un retour carburant élevé, ce qui favorise la dégradation du carburant puisqu'il peut être soumis à plusieurs cycles dans la pompe haute pression et la Common Ball avant d'être injecté dans la chambre de combustion.

[0066] Une variante de la méthode pour tester l'effet clean-up (i-e nettoyage des dépôts de type 1 et/ ou de type 2) a également été développée. Elle se base sur la méthode précédente mais est séparée en deux parties de 20h :

- Les 20 premières heures sont effectuées avec un gazole B7 de qualité supérieure (contenant du détergent de type PIBSA et un modificateur de frottement acide) connu pour sa tendance à générer du lacquering. Après 20h, deux des quatre injecteurs sont démontés et côtés afin de valider la quantité de dépôts qui sont présents et deux injecteurs neufs sont alors installés à la place.
- Les 20 dernières heures de l'essai sont réalisées avec le produit à évaluer. A la fin de l'essai (40h au total), les injecteurs sont démontés et côtés.

[0067] A la fin de l'essai, trois lots de deux injecteurs sont disponibles :

- Lot 1 : 2 injecteurs ayant vu 20h de carburant de qualité supérieure connu pour sa tendance à générer du lacquering.
- Lot 2 : 2 injecteurs ayant vu 20h de carburant de qualité supérieure connu pour sa tendance à générer du lacquering + 20h de produit à évaluer.
- Lot 3 : 2 injecteurs ayant vu 20h de produit à évaluer.

Expression des résultats

[0068] Pour s'assurer de la validité du résultat, différents paramètres sont contrôlés durant l'essai : puissance, couple et consommation de carburant indiquent si l'injecteur s'encrasse ou si son fonctionnement est détérioré par une formation de dépôts puisque le point de fonctionnement est le même tout au long de l'essai.

[0069] Les températures caractéristiques des différents fluides (liquide de refroidissement, carburant, huile) permettent de contrôler la validité des essais. Le carburant est régulé à 65°C en entrée pompe, le liquide de refroidissement est régulé à 90°C en sortie moteur.

[0070] Les valeurs de fumées permettent de contrôler le calage de la combustion en début d'essai (valeur cible de 3FSN) et de s'assurer qu'elle est bien répétable d'un essai à l'autre.

[0071] Les injecteurs sont démontés en fin d'essai pour visualiser et coter les dépôts formés le long des aiguilles. La procédure de cotation des aiguilles retenue est la suivante:

L'échelle des notes varie de -2,5 (cas d'un important dépôt) à 10 (cas d'une aiguille neuve sans aucun dépôt). La note finale est une moyenne pondérée des notes sur toutes les surfaces cotées de l'aiguille
Surface totale : partie cylindre (suivant directement la partie conique) + partie conique : 100 %, dont pondération surfacique de la partie cylindre (suivant directement la partie conique) : 68 % et pondération surfacique de la partie conique : 32 % ; voir la figure 1 ci-jointe (les % indiqués correspondent au quart de la surface des aiguilles : la pondération surfacique globale est donc de 17*4 = 68 %)
Un seuil de performance produit a été déterminé par rapport à cette procédure de cotation: Résultat < 4 = Mauvais, résultat > 4 = Satisfaisant.

[0072] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1 - préparation d'additifs anti-usure et anti-lacquering selon l'invention

[0073] En présence de catalyseur de type MeONa, on fait réagir à 170°C 90 g de diglycérol avec 500 g de l'huile de tournesol oléique (concentration en équivalent acide oléique sous pression réduite de 300 mbars (0,03 MPa)) pendant

6 heures.

[0074] On reproduit le mode opératoire ci-dessus une 2nde fois pour préparer un 2nd échantillon de produit.

[0075] La composition massique des produits obtenus mesurée par chromatographie à exclusion stérique est indiquée dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Composant	DGMO 1	DGMO 2
Monoester de diglycérol	24,7	31,4
Diester de diglycérol	41,2	30,2
Triester de diglycérol/Triglycérides	18,6	14,4
Tétraester de diglycérol	6,6	6,4
Monoglycéride	2,4	nd
Diglycéride	1	2,1
Diglycérol	nd	3,3
Ester méthylique de tournesol oléique	5,3	6,4
nd = non déterminé		

Exemple 2- Mesure de résistance à l'usure (banc HFRR)

[0076] On incorpore un des additifs selon l'invention préparé à l'exemple 1 dans un gazole et on mesure le pouvoir lubrifiant du carburant additivé selon la méthode HFRR décrite dans la norme ASTM 12156-1. Le gazole utilisé dans cet exemple est un carburant « biofree » B0 et dépourvu d'additif de lubrifiance, contenant moins de 10 ppm/m de soufre dont le caractère aromatique est assez peu prononcé (22% m/m) et la masse volumique relativement faible (821,9 g/L).

[0077] A titre comparatif, on additive le même carburant d'une part avec un additif constitué essentiellement de mono-oléate de glycérol (PC 60) et d'autre part avec un TOFA , tel que décrit dans EP 915 944.

[0078] Le détail de chaque composition de carburant testée, ainsi que le diamètre d'usure moyen obtenu au banc HFRR sont réunis dans le tableau 2.

Tableau 2

N° Essai	2-1	2-2 (comparatif)	2-3 (comparatif)	2-4	2-5
Additif ajouté	0	mono- oléate de glycérol (MGMO)	TOFA	DGMO 1	DGMO 2
@ 0 ppm (m/m)	680 µm	680 µm	680 µm	680 µm	680 µm
@200 ppm (m/m)	---	298 µm	362 µm	279 µm	281 µm
@500 ppm (m/m)	---	198 µm	320 µm	192 µm	171 µm
@10000 ppm (m/m)	---	176 µm	199 µm	207 µm	168 µm

Exemple 3- Mesure de résistance à l'usure (banc HFRR)

[0079] Dans un gazole « biofree » B0 dépourvu d'additif de lubrifiance, contenant moins de 10 ppm/m de soufre et dont le caractère aromatique est assez peu prononcé (22% m/m) et de masse volumique relativement faible (821,9 g/L), on incorpore soit un seul additif de lubrifiance (DGMO, MGMO ou TOFA),soit un mélange d'au moins 2 additifs de lubrifiance incluant un des additifs DGMO selon l'invention de l'exemple 1 et au moins un additif de lubrifiance connus (TOFA) et/ou du mono-oléate de glycérol d'autre part. On mesure le pouvoir lubrifiant du produit selon la méthode HFRR décrite dans l'ASTM 12156-1. A.

[0080] Le détail de chaque composition de carburant testée ainsi que le diamètre d'usure moyen obtenu au banc HFRR et le coefficient de friction sont indiqués dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Additif(s) ajouté(s) (ppm m/m)	Aucun	DGMO (200)	TOFA (200)	MGMO (200)	DGMO (150) + TOFA (50)	DGMO (100) + TOFA (100)	DGMO (50) + TOFA (150)
Diamètre d'usure (µm)	595	281	401	298	246	325	349
Coef. Friction	0,595	0,161	0,185	0,181	0,173	0,178	0,182

Tableau 3 (suite)

Additif(s) ajouté(s) (ppm m/m)	DGMO (150) + MGMO (50)	DGMO (100) + MGMO (100)	DGMO (50) + MGMO (150)	TOFA (150) + MGMO (50)	TOFA (100) + MGMO (100)	TOFA (50) + MGMO (150)	DGMO (67) + TOFA (67) + MGMO (67)
Diamètre d'usure (µm)	265	305	280	376	306	308	273
Coef. Friction	0,18	0,179	0,192	0,187	0,179	0,174	0,174

Exemple 4- mesures de résistance au lacquering

[0081] Selon la procédure de mesure de la résistance au lacquering décrite précédemment, on évalue la performance de plusieurs paquets d'additifs introduits dans une matrice gazole représentative du marché France (B7 = gazole fabriqué en France contenant 7% d'EMAG (ester méthylique d'acides gras) et répondant à l'EN 590). Le détail de chaque composition de carburant testée, ainsi que les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 4. Les essais G, G' et G" correspondent au même test selon la procédure de mesure de la résistance au lacquering version clean-up. Le résultat G correspond au lot d'injecteurs 1, G' au lot d'injecteurs 2 et G" au lot d'injecteurs 3 selon la description donnée précédemment.

[0082] Les quantités indiquées dans le tableau 4 sont des quantités massiques (m/m)

Tableau 4

N° Essai	A	B	C	D	E	F	G	G'	G"
Carburant	B7	B7	B7	B7	B7	B7	B7	B7	B7
Détergent diesel type PIBSA	---	330 ppm	330 ppm	330 ppm	170 ppm	170 ppm	330 ppm	330 puis 170 ppm	170 ppm
TOFA	---	200 ppm	---	---	200 ppm	---	200 ppm	200 puis 0 ppm	---

(suite)

N° Essai	A	B	C	D	E	F	G	G'	G"
MGMO	---	---	200 ppm	---	---	---	---	---	---
DGMO	---	---	---	200 ppm	---	200 ppm	---	0 puis 200 ppm	200 ppm
Cotation dépôts type 1	8,7	-1	1,7	9,0	5,0	8,0	1,9	7,9	8,0
Cotation dépôts type 2	7,1	-1	6,3	7,9	2,8	7,2	2,5	6,4	5,6
Cotation globale	8,2	-1	3,2	8,7	2,8	7,8	2,1	7,9	7,3

Revendications

1. Utilisation d'additifs pour améliorer la résistance au lacquering de carburants de type gazole ou biogazole comprenant au moins 50 ppm massiques d'au moins un composé choisi parmi les réducteurs de dépôts, les détergents, les dispersants, lesdits additifs comprenant au moins 50 % en masse de monoester(s) et/ou diester(s) de polyglycérols, lesdits polyglycérols ayant de 2 à 5 motifs glycérol par molécule et les motifs esters étant dérivés d'acide(s) gras, le ou les acides gras ayant éventuellement une ou plusieurs insaturations éthyléniques, et plus de 50 % en nombre des chaînes grasses comprenant entre 12 et 24 atomes de carbone, et ledit composé choisi parmi les réducteurs de dépôts, les détergents, les dispersants est choisi parmi les anhydrides d'acide succinique substitués.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle les carburants de type gazole ou biogazole comprenant au moins 50 ppm massiques d'au moins un composé choisi parmi les réducteurs de dépôts, les détergents, les dispersants, ont un taux de soufre inférieur ou égal à 500 ppm massiques.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle les additifs comprennent des esters partiels de diglycérol et/ou de triglycérol.

4. Utilisation selon la revendication 3, dans laquelle les esters partiels de diglycérol et/ou de triglycérol comprennent au moins 50 % en masse de monoester - et/ou de diester(s) d'acide oléique et de diglycérol, donc de mono-oléate(s) de diglycérol (DGMO) et/ou de dioléate(s) de diglycérol (DGDO) soit au moins 50 % en masse de mono- et/ou de diester(s) d'acide oléique et de triglycérol, soit au moins 50 % en masse de mono- et/ou de diester(s) d'acide oléique et de diglycérol et/ou de triglycérol.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle les additifs comprennent en outre un ou plusieurs autres additifs fonctionnels, et éventuellement un ou plusieurs solvants.

6. Utilisation selon la revendication 5, dans laquelle les additifs fonctionnels sont choisis parmi les réducteurs de dépôt/dispersants, les anti-oxydants, les améliorants de combustion, les inhibiteurs de corrosion, les additifs de tenue à froid, les colorants, les désémulsionnants, les désactivateurs de métaux, les agents anti-mousse, les agents améliorant l'indice de cétane, les co-solvants, les agents compatibilisants, d'autres additifs de lubrifiance, agents anti-usure et/ou modificateurs de frottement.

7. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle les anhydrides d'acide succinique substitués sont choisis parmi les anhydrides polyisobuténylsucciniques (PIBSA) dans lesquels le groupement polyisobutylène a une masse moléculaire comprise entre 140 et 5000.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour améliorer en outre la résistance à l'usure et la lubrifiance de carburants gazole ou biogazole ayant un taux de soufre inférieur ou égal à 500 ppm massiques.

9. Compositions de carburant gazole ou biogazole, contenant au moins un additif tel que défini dans l'une quelconque

des revendications 1 et 3-6 et au moins 50 ppm massiques d'au moins un composé choisi parmi les réducteurs de dépôts, les détergents, les dispersants, ledit composé etant choisi parmi les anhydrides d'acide succinique substitués, lesdites compositions ayant une concentration en mono- et di-ester(s) de diglycérol et/ou de triglycérol comprise entre 20 et 1.000 ppm massiques.

10. Compositions de carburant gazole ou biogazole selon la revendication 9, dans lesquelles les anhydrides d'acide succinique substitués sont choisis parmi les anhydrides polyisobuténylsucciniques (PIBSA) dans lesquels le groupement polyisobutylène a une masse moléculaire comprise entre 140 et 5000.

11. Compositions de carburant gazole ou biogazole selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10 ayant une concentration en mono- et di-ester(s) de diglycérol et/ou de triglycérol comprise entre 30 et 200 ppm massiques.

Patentansprüche

1. Verwendung von Additiven zur Verbesserung der Lackablagerungsbeständigkeit von Diesel- oder Biodieseltreibstoffen, die mindestens 50 Massen-ppm von mindestens einer Verbindung umfassen, die ausgewählt ist aus Mitteln zur Verminderung von Ablagerungen, Reinigungsmitteln, Dispergiermitteln, wobei die Additive mindestens 50 Masse-% Polyglycerol-Monoester und/oder - Diester umfassen, wobei die Polyglycerole 2 bis 5 Glyceroleinheiten je Molekül aufweisen und die Estereinheiten von einer Fettsäure bzw. von Fettsäuren stammen, wobei die Fettsäure oder -säuren gegebenenfalls eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweist bzw. aufweisen und zahlenmäßig mehr als 50 % der Fettsäureketten zwischen 12 und 24 Kohlenstoffatome umfassen, und wobei die Verbindung, die ausgewählt ist aus Mitteln zur Verminderung von Ablagerungen, Reinigungsmitteln, Dispergiermitteln, aus substituierten Bernsteinsäureanhydriden ausgewählt ist.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Diesel- oder Biodieseltreibstoffe, die mindestens 50 Massen-ppm von mindestens einer Verbindung umfassen, die ausgewählt ist aus Mitteln zur Verminderung von Ablagerungen, Reinigungsmitteln, Dispergiermitteln, einen Schwefelgehalt von kleiner gleich 500 Massen-ppm aufweisen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Additive Teilester von Diglycerol und/oder Triglycerol umfassen.

4. Verwendung nach Anspruch 3, wobei die Teilester von Diglycerol und/oder Triglycerol mindestens 50 Masse-% Monoester und/oder Diester von Ölsäure und Diglycerol, also Diglycerolmonooleat(e) (DGMO) und/oder Diglyceroldioleat(e) (DGDO), umfassen, entweder mindestens 50 Masse-% Monoester und/oder Diester von Ölsäure und Triglycerol oder mindestens 50 Masse-% Monoester und/oder Diester von Ölsäure und Diglycerol und/oder Triglycerol.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Additive ferner ein oder mehrere weitere funktionelle Additive und gegebenenfalls ein oder mehrere Lösungsmittel umfassen.

6. Verwendung nach Anspruch 5, wobei die funktionellen Additive aus Mitteln zur Verminderung von Ablagerungen/Dispergiermitteln, Antioxidationsmitteln, Verbrennungsverbesserern, Korrosionshemmern, Additiven für das Kälteverhalten, Farbstoffen, Demulgatoren, Metalldeaktivatoren, Antischaummitteln, Mitteln zur Verbesserung der Cetanzahl, Co-Lösungsmitteln, Kompatibilisierungsmitteln, weiteren Lubrizitätsadditiven, Verschleißschutzmitteln und/oder Reibungsmodifizierern ausgewählt sind.

7. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die substituierten Bernsteinsäureanhydride ausgewählt sind aus mit Polyisobutylen substituierten Bernsteinsäureanhydriden (PIBSA), in denen die Polyisobutylengruppe eine Molekülmasse zwischen 140 und 5000 aufweist.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 des Weiteren zur Verbesserung der Verschleißfestigkeit und der Lubrizität von Diesel- oder Biodieseltreibstoffen mit einem Schwefelgehalt von kleiner gleich 500 Massen-ppm.

9. Diesel- oder Biodieseltreibstoff-Zusammensetzungen, die mindestens ein Additiv nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 6 und mindestens 50 Massen-ppm von mindestens einer Verbindung umfassen, die ausgewählt ist aus Mitteln zur Verminderung von Ablagerungen, Reinigungsmitteln, Dispergiermitteln, wobei die Verbindung aus substituierten Bernsteinsäureanhydriden ausgewählt ist, wobei die Zusammensetzungen eine Konzentration an Diglycerol- und/oder Triglycerol-Mono- und Diester(n) zwischen 20 und 1.000 Massen-ppm aufweisen.

10. Diesel- oder Biodieseltreibstoffzusammensetzungen nach Anspruch 9, wobei die substituierten Bernsteinsäureanhydride ausgewählt sind aus mit Polyisobutylen substituierten Bernsteinsäureanhydriden (PIBSA), in denen die Polyisobutylengruppe eine Molekülmasse zwischen 140 und 5000 aufweist.

11. Diesel- oder Biodieseltreibstoffzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 9 oder 10 mit einer Konzentration an Diglycerol- und/oder Triglycerol-Mono- und -Diester(n) zwischen 30 und 200 Massen-ppm.

Claims

1. Use of additives for improving the lacquering resistance of diesel or biodiesel fuels comprising at least 50 ppm by weight of at least one component chosen from deposit reducers, detergents and dispersants, said additives comprising at least 50% by weight of polyglycerol monoester(s) and/or diester(s), said polyglycerols having from 2 to 5 glycerol units per molecule and the ester units being fatty acid derivatives, the fatty acid(s) optionally having one or more ethylenic unsaturations, and more than 50% by number of fatty chains comprising between 12 and 24 carbon atoms, and said component chosen from deposit reducers, detergents and dispersants being chosen from substituted succinic acid anhydrides.

2. Use according to claim 1, wherein the diesel or biodiesel fuels comprising at least 50 ppm by weight of at least one component chosen from deposit reducers, detergents and dispersants have a sulphur content less than or equal to 500 ppm by weight.

3. Use according to claim 1 or 2, wherein the additives comprise partial esters of diglycerol and/or triglycerol.

4. Use according to claim 3, wherein the partial esters of diglycerol and/or triglycerol comprise either at least 50% by weight of monoester(s) and/or diester(s) of oleic acid and diglycerol, therefore of diglycerol mono-oleate(s) (DGMO) and/or diglycerol dioleate(s) (DGDO) or at least 50% by weight of mono- and/or diester(s) of oleic acid and triglycerol, or at least 50% by weight of mono- and/or diester(s) of oleic acid and diglycerol and/or triglycerol.

5. Use according to any one of claims 1 to 4, wherein the additives further comprise one or more other functional additives and optionally one or more solvents.

6. Use according to claim 5, wherein the functional additives are chosen from deposit reducers/dispersants, antioxidants, combustion improvers, corrosion inhibitors, low temperature performance additives, colorants, de-emulsifiers, metal deactivators, anti-foaming agents, agents improving the cetane number, cosolvents, compatibilizing agents, other lubricant additives, anti-wear agents and/or friction modifiers.

7. Use according to claim 1, wherein the substituted succinic acid anhydrides are chosen from polyisobutenyl succinic anhydrides (PIBSA), in which the polyisobutylene group has a molecular mass comprised between 140 and 5000.

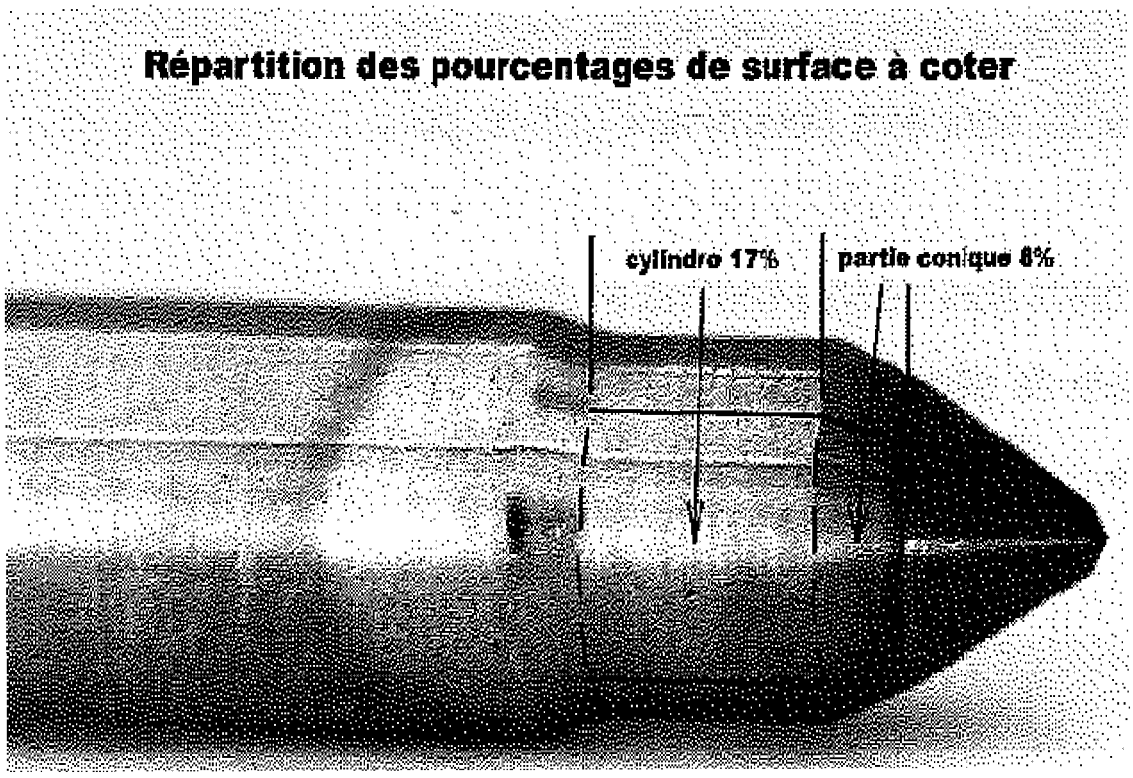
8. Use according to any one of claims 1 to 7 for further improving the wear resistance and the lubricity of diesel and biodiesel fuels having a sulphur content less than or equal to 500 ppm by weight.

9. Compositions of diesel or biodiesel fuel containing at least one additive as defined in any one of claims 1 and 3-6 and at least 50 ppm by weight of at least one component chosen from deposit reducers, detergents and dispersants, said component being chosen from substituted succinic acid anhydrides, said compositions having a concentration in mono- and di-ester(s) of diglycerol and/or of triglycerol comprised between 20 and 1000 ppm by weight.

10. Compositions of diesel or biodiesel fuel according to claim 9, wherein the substituted succinic acid anhydrides are chosen from polyisobutenylsuccinic anhydrides (PIBSA) in which the polyisobutylene group has a molecular mass comprised between 140 and 5000.

11. Compositions of diesel or biodiesel fuel according to any one of the claims 9 or 10 having a concentration in mono- and di-ester(s) of diglycerol and/or of triglycerol comprised between 30 and 200 ppm by weight.

Figure 1


Répartition des pourcentages de surface à coter
cylindre 17%
partie conique 8%

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

- EP 680506 A **[0004] [0055]**
- EP 839174 A **[0005]**
- EP 915944 A **[0006] [0055] [0077]**
- US 20120010112 A1 **[0006]**
- DE 102004055589 **[0020]**
- EP 1679300 A **[0034]**
- US 5632785 A **[0036]**
- EP 861182 A **[0055]**
- EP 663000 A **[0055]**
- EP 736590 A **[0055]**
- EP 71513 A **[0055]**
- EP 100248 A **[0055]**
- FR 2528051 **[0055]**
- FR 2528423 **[0055]**
- EP 112195 A **[0055]**
- EP 172758 A **[0055]**
- EP 271385 A **[0055]**
- EP 291367 A **[0055]**
- EP 261959 A **[0055]**
- EP 593331 A **[0055]**
- EP 674689 A **[0055]**
- EP 327423 A **[0055]**
- EP 512889 A **[0055]**
- EP 832172 A **[0055]**
- US 20050223631 A **[0055]**
- US 5998530 A **[0055]**
- WO 9314178 A **[0055]**
- EP 573490 A **[0055]**
- EP 1591514 A **[0055]**
- EP 860494 A **[0055]**
- WO 9804656 A **[0055]**
- FR 2772783 **[0055]**
- FR 2772784 **[0055]**

Littérature non-brevet citée dans la description

- **S. SCHWAB.** Internal Injector Deposits in High-Pressure Common Rail Diesel Engines. *SAE International, 2010-01-2242* **[0018]**
- **R.CAPROTTI ; N. BHATTI ; G. BALFOUR.** Deposit Control in Modem Diesel Fuel Injection System. *SAE International, 2010-01-2250* **[0019]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 12694-22-3 **[0039]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 67938-21-0 **[0039]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 73296-86-3 **[0039]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 81752-33-2 **[0039]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 96499-68-2 **[0039]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 49553-76-6 **[0039]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 120486-24-0 **[0039]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 133654-02-1 **[0039]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 51033-30-8 **[0039]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 94423-19-5 **[0039]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 127512-63-4 **[0039]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 66082-42-6 **[0039]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 33940-98-6 **[0039]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 79665-94-4 **[0039]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 79665-95-5 **[0039]**
- **J.C. GUIBET ; E. FAURE.** Carburants & Moteurs. 2007 **[0040]**