

(19)



(11)

EP 2 977 434 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
27.01.2016 Bulletin 2016/04

(51) Int Cl.:
C10L 1/19 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **14178405.8**

(22) Date de dépôt: **24.07.2014**

(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**
Etats d'extension désignés:
BA ME

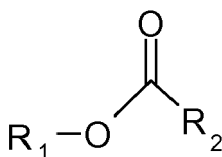
(71) Demandeur: **Rhodia Opérations
75009 Paris (FR)**

(72) Inventeur: **La désignation de l'inventeur n'a pas
encore été déposée**

(74) Mandataire: **Benvenuti, Federica et al
Solvay S.A.
Département de la Propriété Intellectuelle
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles (BE)**

(54) **Composés polyoxygénés à titre d'additifs anti-suies pour un carburant**

(57) La présente invention concerne l'utilisation d'un composé de formule (I) :



dans laquelle R_1 représente une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, de préférence saturée, d'au moins 6 atomes de carbone, et interrompue

par au moins un atome d'oxygène, ladite chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs groupes R_6 ; R_2 représente un groupe $-\text{OR}_3$; un groupe $-(\text{C}_{1-6}\text{-alkylène})-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_{1-6}\text{-alkyle})$; un atome d'hydrogène ou un groupe $-\text{R}_4\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$, à titre d'additif anti-suies pour un carburant, en particulier pour un carburant d'aviation.

L'invention concerne également une composition de carburant, en particulier une composition de carburant d'aviation, comprenant au moins un composé de formule (I).

EP 2 977 434 A1

Description

[0001] La présente invention a pour objet l'utilisation de nouveaux composés polyoxygénés, en particulier des dérivés carbonates linéaires, dérivés de l'acide lévulinique, dérivés formiates et dérivés diesters, à titre d'additifs anti-suies pour un carburant, en particulier pour un carburant d'aviation.

[0002] L'amélioration de la qualité de l'air est aujourd'hui une préoccupation majeure de tous les pays industrialisés. Parmi les polluants référencés, l'émission, lors de la combustion de carburant, par exemple un carburant diesel, de particules carbonées, plus communément appelées « suies », demeure un problème majeur pour l'environnement et la santé.

[0003] D'une manière générale, la formation des suies est liée à un déficit local en oxygène au cours de la combustion du carburant. Les mécanismes conduisant à la formation de ces particules de suies sont encore mal connus. Ils font intervenir des réactions complexes de nucléation, croissance de surface des particules et coagulation. Plus précisément, les macromolécules formées par pyrolyse ou oxydation des hydrocarbures se condensent pour donner des noyaux de carbone de diamètre inférieur à 2 nm. Sur ce noyau, sont alors adsorbées des particules issues de la phase gazeuse, tels que des composés aromatiques polycycliques ou des dioxines. Enfin, l'agglomération de ces noyaux carbonés primaires forme un ensemble de particules de taille comprise entre 10 et 300 nm en sortie d'échappement.

[0004] Des études ont montré que les particules de suies sont l'une des causes de la dégradation de la qualité de l'air, et qu'elles participent au phénomène de réchauffement climatique. Il a également été avancé que les particules de suies sont néfastes pour la santé, et plus particulièrement qu'elles seraient cancérogènes pour l'homme.

[0005] Pour ces raisons de santé et d'environnement, la limitation des émissions de suies demeure un enjeu important.

[0006] Actuellement, dans le domaine des véhicules à moteurs Diesel, le recours à des filtres à particules permet de réduire les émissions de particules de suies en sortie du pot d'échappement et d'atteindre les normes réglementaires et de santé en vigueur. Différentes technologies de filtres, dits à régénération, ont ainsi été développées pour collecter les particules de suies, et éliminer les suies ainsi piégées afin de régénérer la perte de charge des filtres.

[0007] Pour des raisons évidentes, il est préférable de développer des moyens permettant, non pas de collecter et d'éliminer les suies, mais de réduire, voire d'empêcher leur formation.

[0008] A cet effet, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le domaine des carburants automobiles, en particulier pour moteurs Diesel, visant à réduire la formation des suies *via* l'ajout d'additifs polyoxygénés.

[0009] Par exemple, diverses études ([1], [2]) analysent l'influence de la mise en oeuvre dans des carburants automobiles diesel, du diméthyle carbonate (DMC) ou diéthyle carbonate (DEC) sur la libération des fumées, du monoxyde de carbone ou encore des oxydes d'azote.

[0010] Egalement, Guo *et al.* proposent l'ajout, dans des carburants diesel, du di(2-éthoxyéthyl)carbonate ([3], [4]) ou du méthyl 2-éthoxyéthyl carbonate [5], pour réduire la formation des particules de fumée.

[0011] On peut encore citer le document EP 1 321 503 qui décrit l'utilisation dans des compositions de carburant diesel de carbonates d'acétals de glycérol à des fins de réduire les émissions de particules.

[0012] Enfin, il a été proposé, notamment pour réduire la formation de suies et de fumées émises par les moteurs Diesel, divers composés de type (poly)éthers, tels que des composés alkyl éther d'alkylène glycol (US 3, 594,136), polyoxaalcanes (US 2010/0005707), polyoxyméthylène di(alkyl polyglycol) éthers (US 2011/0131871) ou encore dialkyl éthers de glycols (GB 1,246,853).

[0013] Le problème d'émission des suies se rencontre également dans le domaine des carburants utilisés dans l'aéronautique, principalement lors du décollage des avions (poussée maximale).

[0014] La mise en oeuvre dans des carburants d'aviation de composés polyoxygénés de type carbonate a déjà été décrite. Par exemple, le diméthyl carbonate et le diéthyl carbonate ont été proposés à des fins d'ajuster la volatilité et le point d'inflammabilité d'un carburant d'aviation [6]. On peut encore citer le document WO 95/23836 qui décrit la mise en oeuvre de dérivés carbonates, de préférence du diméthyl carbonate, dans des carburants diesel, gazole ou jet-fuel, à titre de composés dits « ECS » (pour « Enhanced Combustion Structure » en langue anglaise), de tels composés « ECS » permettant, par exemple, d'accroître la vitesse de combustion ou de réduire la température de combustion. Les composés carbonates décrits dans ces documents ne sont toutefois nullement proposés à des fins de réduire la formation des suies dans les carburants d'aviation.

[0015] Pour satisfaire aux normes de plus en plus strictes en matière d'émission des suies, il demeure un besoin de pouvoir disposer de nouveaux additifs, pour des carburants automobiles et d'aviation, permettant de réduire la formation des suies.

[0016] De tels additifs doivent répondre à plusieurs exigences.

[0017] Tout d'abord, ils doivent bien entendu être compatibles avec une mise en oeuvre dans la formulation de carburant visée, essence, gazole ou carburant d'aviation. En particulier, ils doivent être solubles dans le carburant souhaité.

[0018] Egalement, il est impératif que ces additifs n'induisent pas une élévation du point de fusion de la formulation de carburant dans laquelle ils sont mis en oeuvre, ce qui, pour des raisons évidentes, pourrait avoir des conséquences

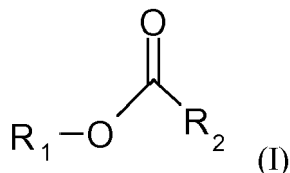
dramatiques. Dans le domaine de l'aéronautique par exemple, les carburants doivent conserver un point de fusion très bas pour supporter des conditions de température extrêmes aux altitudes élevées.

[0019] En outre, il est préférable que ces additifs n'abaissent pas le pouvoir calorifique des carburants.

[0020] Enfin, il importe que ces additifs, lors de la combustion du carburant, n'entraînent pas la formation de dérivés toxiques ou polluants annexes et, dans le cas des carburants d'aviation pour moteurs à turbine, n'induisent pas la formation de couches polymériques ou métalliques à la surface de la turbine.

[0021] La présente invention a précisément pour but de fournir de nouveaux composés polyoxygénés comme additifs à propriétés anti-suies pour un carburant, et avantageusement pour un carburant d'aviation, en particulier un « jet-fuel ».

[0022] L'invention a ainsi pour objet, selon un premier de ses aspects, l'utilisation d'un composé de formule (I) :



dans laquelle :

- R_1 représente une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, de préférence saturée, d'au moins 6 atomes de carbone, et interrompue par au moins un atome d'oxygène, ladite chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs groupes R_6 ;

R_6 étant choisi parmi un groupe oxo, hétérocycloalkyle de 3 à 6 chaînons et comportant de 1 à 3 atomes d'oxygène, ledit groupe hétérocycloalkyle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes C_{1-6} -alkyle et/ou oxo ;

- R_2 représente :

(a) un groupe $-\text{OR}_3$, dans lequel R_3 représente un groupe C_{1-20} -alkyle ou C_{2-20} -alcényle, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes R_6 ;

(b) un groupe $-(\text{C}_{1-6}\text{-alkylène})-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_{1-6}\text{-alkyle})$, de préférence un groupe $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$;

(c) un atome d'hydrogène ; ou

(d) un groupe $-\text{R}_4\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$, dans lequel :

- R_4 représente un groupe C_{1-6} -alkylène, en particulier C_{1-4} -alkylène et plus particulièrement méthylpropylène ; et

- R_5 représente un groupe C_{1-20} -alkyle ou C_{2-20} -alcényle, éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes R_6 ;

ou bien, dans le cas où R_2 représente un groupe $-\text{OR}_3$, R_1 et R_3 forment ensemble, avec la fonction carbonate à laquelle ils se rattachent, un hétérocycle monocyclique à au moins 10 chaînons, renfermant au moins un autre atome d'oxygène, ledit hétérocycle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes oxo ; à titre d'additif anti-suies pour un carburant, en particulier pour un carburant d'aviation.

[0023] Par « additif anti-suies », on entend un composé qui, mis en oeuvre dans un carburant, par exemple un carburant d'aviation, permet de réduire la formation de suies lors de la combustion du carburant.

[0024] Les inventeurs ont ainsi découvert que de tels composés polyoxygénés de formule générale (I) s'avèrent particulièrement efficaces lorsqu'ils sont ajoutés à des formulations de carburant, et en particulier à un carburant d'aviation, pour améliorer leurs performances énergétiques et diminuer la quantité de suies émise.

[0025] Sans vouloir être lié par la théorie, l'efficacité anti-suies de ces composés polyoxygénés est due à leur capacité à piéger aisément les premières espèces radicalaires issues de la dégradation thermique des carburants, et qui interviennent dans la formation des suies. Plus précisément, les composés polyoxygénés selon l'invention s'avèrent aptes à créer rapidement des radicaux thermodynamiquement stables, principalement par stabilisation des radicaux en position alpha des atomes d'oxygène.

[0026] Les composés polyoxygénés selon l'invention peuvent être additionnés à des carburants automobiles, par exemple essence, gazole ou carburant diesel, ou à des carburants d'aviation.

[0027] Les composés polyoxygénés selon l'invention s'avèrent particulièrement efficaces à d'additifs anti-suies pour des carburants d'aviation destinés aux moteurs à turbine utilisés en aéronautique, comme détaillé plus précisément dans la suite du texte.

[0028] L'invention a également pour objet, selon un autre de ses aspects, une composition de carburant, en particulier de carburant d'aviation, comprenant au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention.

[0029] Dans le cadre de l'invention, on entend par :

- 5 - C_{t-z} où t et z peuvent prendre les valeurs de 1 à 20, une chaîne carbonée pouvant avoir de t à z atomes de carbone, par exemple C_{1-3} une chaîne carbonée qui peut avoir de 1 à 3 atomes de carbone ;
- alkyle, un groupe aliphatique saturé, linéaire ou ramifié ; par exemple un groupe C_{1-6} -alkyle représente une chaîne carbonée de 1 à 6 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, plus particulièrement un méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle ;
- 10 - alkylène, un groupe alkyle divalent saturé, linéaire ou ramifié ; par exemple un groupe C_{1-3} -alkylène représente une chaîne carbonée divalente de 1 à 3 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, plus particulièrement un méthylène, éthylène, 1-méthyléthylène, propylène ;
- alcényle, un groupe aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant au moins une insaturation ; par exemple un groupe C_{2-4} -alcényle représente une chaîne carbonée, linéaire ou ramifiée, comprenant de 2 à 4 atomes de carbone et
- 15 comportant 1 ou 2 insaturations.
- hétérocycloalkyle, un groupe alkyle cyclique de 3 à 6 chaînons contenant de 1 à 3 atomes d'oxygène. A titre d'exemple de groupe hétérocycle à 3 chaînons et contenant un atome d'oxygène, on peut citer un groupe oxyde d'éthylène ;
- alcoxy, un groupe -O-alkyle à chaîne aliphatique saturée, linéaire ou ramifiée ;
- 20 - alcoxycarbonyle, un groupe -C(O)-O-alkyle.

[0030] Au sens de la présente invention, il est à noter que les termes « allant de ... à ... » et « compris entre ... et ... » signifient que les bornes sont incluses, sauf mention contraire.

[0031] Sauf indication contraire, l'expression « comportant/comprenant un(e) » doit être comprise comme

25 « comportant/comprenant au moins un(e) ».

[0032] Par ailleurs, il est entendu que les composés spécifiques n°1 à n°12 présentés dans la suite du texte sont uniquement donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

[0033] De préférence, R_1 , dans la formule (I) précitée, représente un groupe C_{6-20} -alkyle ou C_{6-20} -alcényle, de préférence C_{6-20} -alkyle, et plus particulièrement C_{6-12} -alkyle, linéaire ou ramifié, interrompu par un ou plusieurs atomes

30 d'oxygène, ledit groupe pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes R_6 tels que définis précédemment.

[0034] R_6 peut être notamment choisi parmi un groupe oxo et/ou un groupe oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène.

[0035] Un sous-groupe préféré de composés polyoxygénés conformes à l'invention est constitué des composés de formule (I) précitée dans laquelle R_1 représente un groupe C_{6-20} -alkyle ou C_{6-20} -alcényle, de préférence C_{6-20} -alkyle,

35 et plus particulièrement C_{6-12} -alkyle, linéaire ou ramifié, interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, ledit groupe alkyle ou alcényle pouvant être en outre éventuellement interrompu par un ou plusieurs groupements -O-C(O)-O- et/ou un ou plusieurs groupements -C(O)O-, et pouvant éventuellement porter, en particulier en bout de chaîne (groupe de terminaison de chaîne), un oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène.

[0036] De préférence, R_1 comprend au moins un enchaînement linéaire, de préférence saturé, d'au moins 6 atomes

40 de carbone, en particulier d'au moins 8 atomes de carbone, plus particulièrement d'au moins 10 atomes de carbone et de préférence de 10 à 15 atomes de carbone, ledit enchaînement étant interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène.

[0037] De manière avantageuse, de tels composés confèrent au carburant dans lequel ils sont mis en oeuvre, outre de bonnes propriétés anti-suies, des propriétés de lubrification à chaud.

[0038] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, R_1 comporte au moins un motif polyéther, en particulier

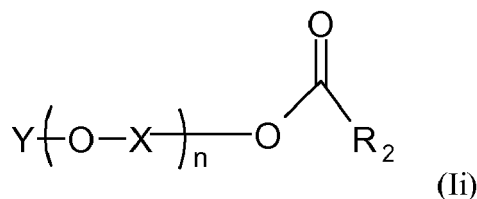
45 un motif $\{X-O\}_n$ dans lequel :

- X, identiques ou différents, représentent un groupe C_{1-4} -alkylène, en particulier C_{1-3} -alkylène, de préférence X
- 50 - n est un entier allant de 2 à 10, en particulier de 2 à 8 et plus particulièrement de 2 à 4.

[0039] R_1 peut par exemple comporter au moins un motif polyéthylène glycol (X représente un groupe $-(CH_2)_2-$) et/ou un motif polypropylène glycol (X représente un groupe $-(CH_2-CH(CH_3))-$).

[0040] Parmi les composés de formule générale (I) précitée, un sous-groupe de composés est plus particulièrement

55 constitué des composés de formule (II) :

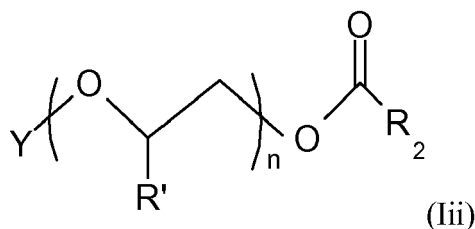


dans laquelle :

- X, n et R₂ sont tels que définis précédemment ; et
- Y représente un groupe C₁₋₄-alkyle, en particulier méthyle ou éthyle, portant éventuellement un groupe oxyde de propylène ; ou un groupe C₁₋₄-alcoxycarbonyle, en particulier méthoxycarbonyle.

[0041] Selon un mode de réalisation particulier, Y représente un groupe méthyle ou éthyle, portant éventuellement un groupe oxyde de propylène.

[0042] Parmi les composés de formule générale (Ii) précitée, un sous-groupe de composés est constitué des composés de formule (Iii) :



dans laquelle :

- Y, n et R₂ sont tels que définis précédemment, et
- R', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

[0043] La sous-famille des composés de formule générale (I), dans laquelle R₂ est un groupe (a) tel que défini précédemment, correspond à des dérivés carbonates linéaires.

[0044] La sous-famille des composés de formule générale (I), dans laquelle R₂ représente un groupe (b) choisi comme étant un groupe -(CH₂)₂C(O)CH₃, correspond à des dérivés de l'acide lévunilique.

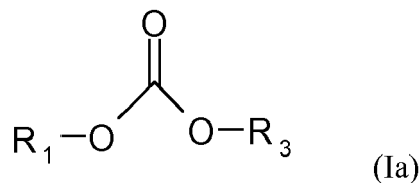
[0045] La sous-famille des composés de formule générale (I), dans laquelle R₂ est un groupe (c) tel que défini précédemment, correspond à des dérivés formiates.

[0046] La sous-famille des composés de formule générale (I), dans laquelle R₂ est un groupe (d) tel que défini précédemment, correspond à des dérivés diesters.

[0047] Les différentes sous-familles de composés sont décrites plus précisément dans la suite du texte.

(a) DERIVES CARBONATES LINEAIRES

[0048] Parmi les composés de formule générale (I), un premier sous-groupe de composés est constitué des composés pour lesquels R₂ représente un groupe (a) tel que défini précédemment, autrement dit des composés de formule (Ia) :



dans laquelle :

- R₁ peut être défini selon l'une quelconque des définitions précitées ; et

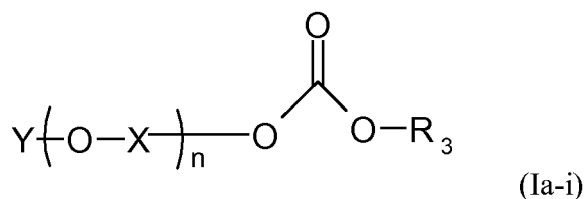
- R_3 est tel que défini précédemment.

[0049] De préférence, R_1 intègre au moins un motif polyéther, en particulier un motif $\{X-O\}_n$ dans lequel :

X, identiques ou différents, représentent un groupe C_{1-4} -alkylène, en particulier C_{1-3} -alkylène, de préférence X représentent $-(CH_2)_2-$ et/ou $-(CH_2-CH(CH_3))-$; et
n est un entier allant de 2 à 10, en particulier de 2 à 8 et plus particulièrement de 2 à 4.

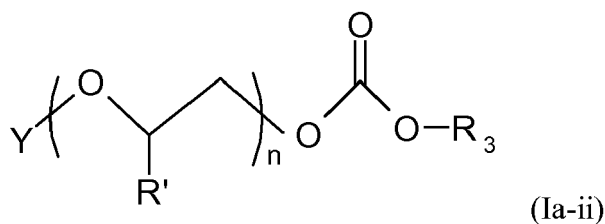
[0050] En particulier, R_1 dans la formule (Ia) peut être tel que défini dans l'un des modes particuliers ou sous-groupes de formule (Ii) et (Iii) précités.

[0051] Ainsi, parmi les composés de formule (Ia), on peut citer un sous-groupe représenté par les composés de formule (Ia-i) :



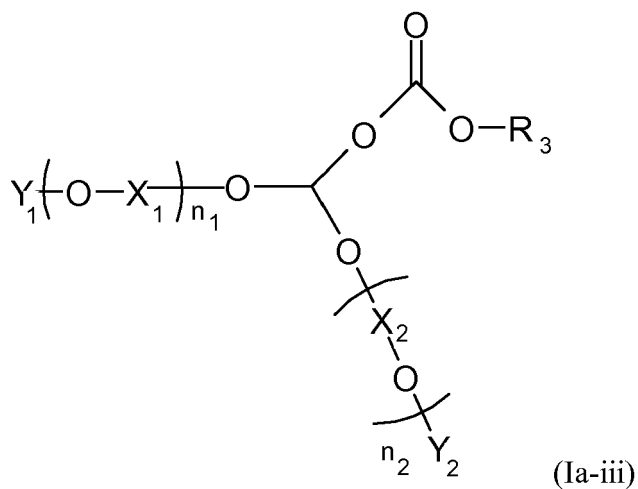
dans laquelle Y, X, n et R_3 sont tels que définis précédemment.

[0052] Parmi les composés de formule (Ia-i), un sous-groupe de composés est constitué des composés de formule (Ia-ii) :



dans laquelle Y, R' , n et R_3 sont tels que définis précédemment.

[0053] Un autre sous-groupe de composés de formule générale (Ia) est constitué des composés de formule (Ia-iii) suivante :



dans laquelle :

- R_3 est tel que défini précédemment ;
- X_1 et X_2 , identiques ou différents, sont définis comme X défini précédemment, en particulier X_1 et X_2 sont identiques, et plus particulièrement X_1 et X_2 sont des groupes éthylène ;
- Y_1 et Y_2 , identiques ou différents, sont définis comme Y défini précédemment ; en particulier Y_1 et Y_2 sont identiques, et plus particulièrement Y_1 et Y_2 sont des groupes méthyle ; et
- n_1 et n_2 , identiques ou différents, sont définis comme n défini précédemment ; en particulier n_1 et n_2 sont identiques.

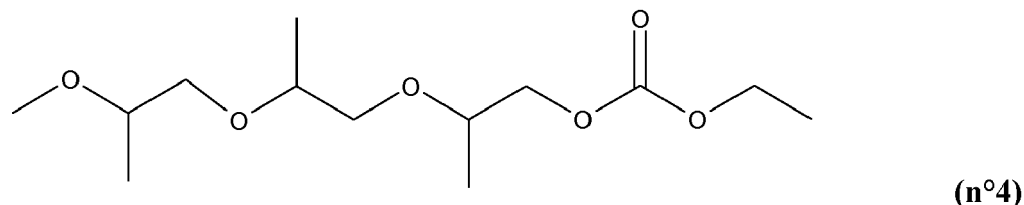
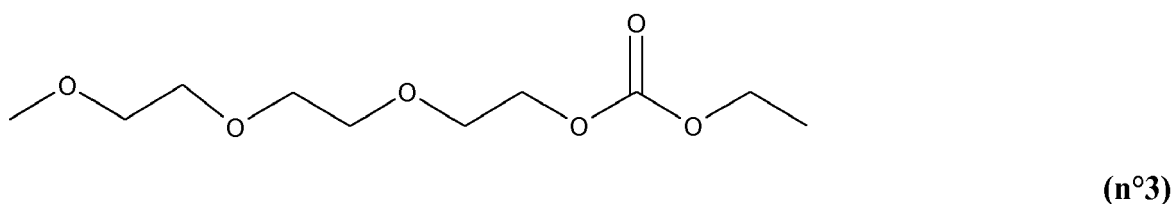
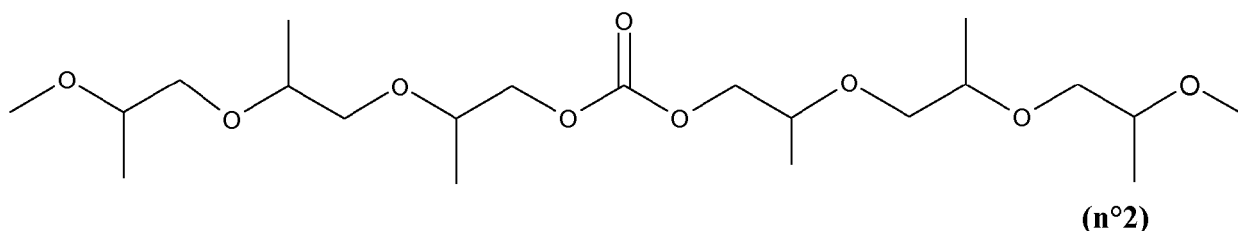
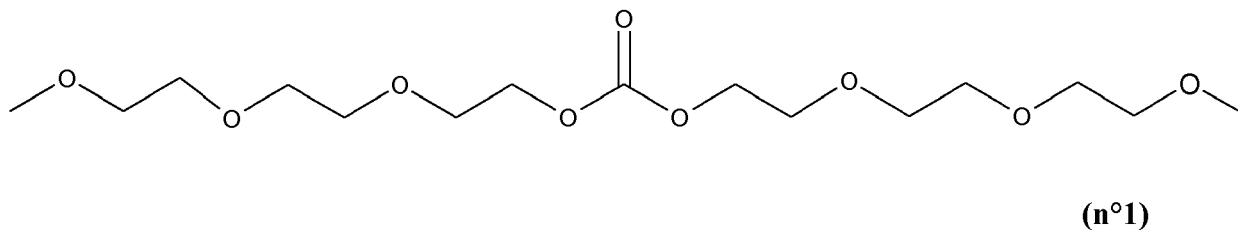
[0054] Selon un mode de réalisation particulier, R_3 dans les formules générales (Ia), (Ia-i), (Ia-ii) et/ou (Ia-iii) peut être défini selon l'une quelconque des définitions données précédemment pour R_1 .

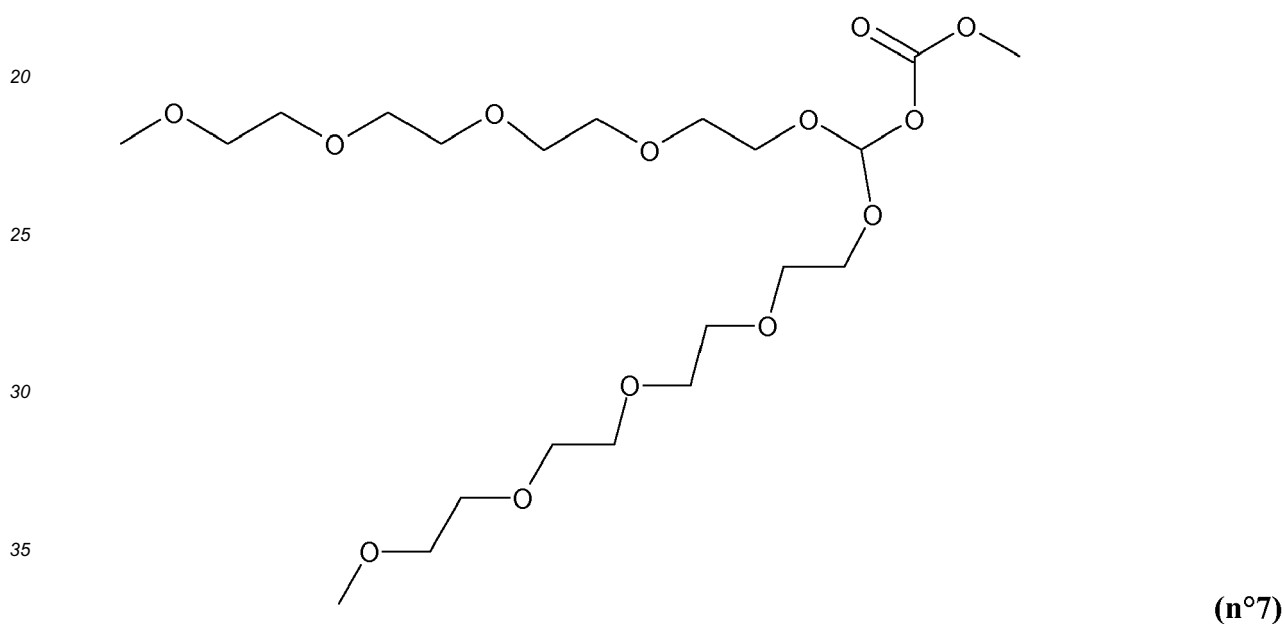
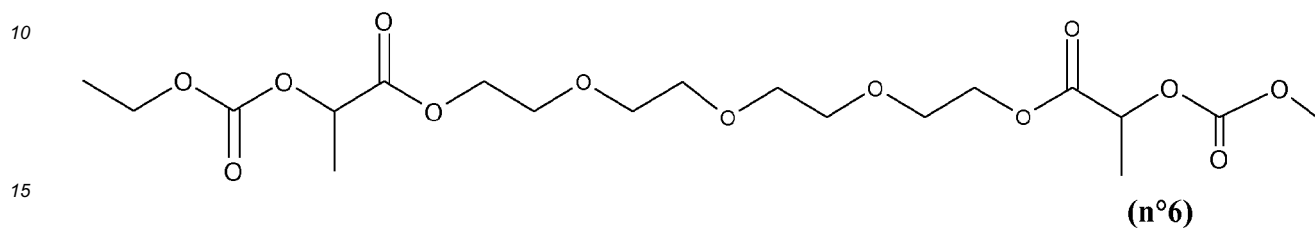
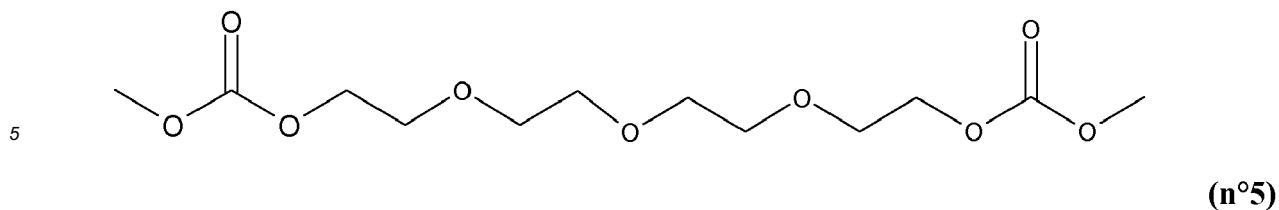
[0055] En particulier, parmi les composés de formule générale (Ia), un sous-groupe de composés est constitué des composés pour lesquels R_3 est identique à R_1 . Les composés de formule (Ia) pour lesquels R_3 est identique à R_1 figurent des dérivés carbonates symétriques.

[0056] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, R_1 et R_3 dans la formule (I) peuvent tous les deux comporter un motif polyéther, en particulier tel que défini précédemment.

[0057] Selon une autre variante de réalisation, R₃ dans les formules générales (Ia), (Ia-i), (Ia-ii) et/ou (Ia-iii) peut être un groupe C₁₋₄-alkyle, en particulier un groupe méthyle ou éthyle.

[0058] A titre d'exemples de dérivés carbonates de formule générale (Ia) conformes à l'invention, peuvent être cités les composés de formules suivantes :





[0059] Les dérivés carbonates peuvent être préparés selon des méthodes de synthèse décrites dans la littérature et connues de l'homme du métier.

[0060] Ces méthodes mettent en oeuvre, d'une manière générale, une ou plusieurs réactions de transestérification à partir de réactifs disponibles dans le commerce ou préparés selon des méthodes décrites dans la littérature ou connues de l'homme du métier.

[0061] Ces méthodes de synthèse sont par exemple décrites dans les publications Macromolecules, 37 (2004), 4139 ; J. Org. Chem., 71 (2006), 5570 ; J. Phys. Org. Chem. 16b (2003), 839 ; Acta Chemica Scandinavia, 53 (1999), 594 ; US 8,604,233 (par exemple pour la préparation du composé n°5) ; J. Org. Chem. 15 (1950), 1246 (par exemple pour la préparation du composé n°6).

[0062] A titre d'exemple, un dérivé carbonate de formule (Ia) conforme à l'invention, dans laquelle R_3 est par exemple un radical méthyle ou éthyle, peut être obtenu par réaction de transestérification, suivant le schéma suivant :

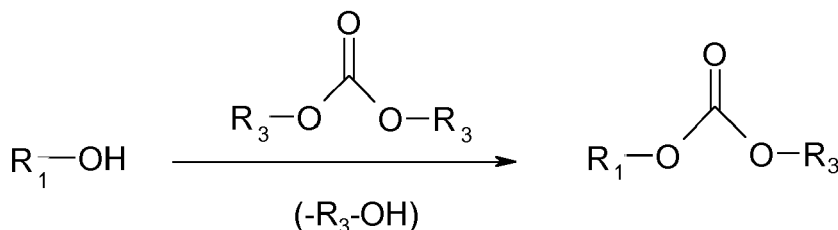


Schéma 1

où les composés $\text{R}_1\text{-OH}$ et dialkylcarbonate $\text{R}_3\text{OC(O)OR}_3$ sont disponibles dans le commerce, ou préparés préalablement selon des méthodes de synthèse décrites dans la littérature ou connues de l'homme du métier.

[0063] La préparation de dialkylcarbonates est par exemple décrite dans le document WO 2005/123638.

[0064] Cette réaction de transestérification s'effectue en général en milieu basique avec un catalyseur choisi par exemple parmi les hydroxydes, les carbonates, les alcoxydes et les hydrures des métaux alcalins ou alcalino-terreux ou d'autres métaux.

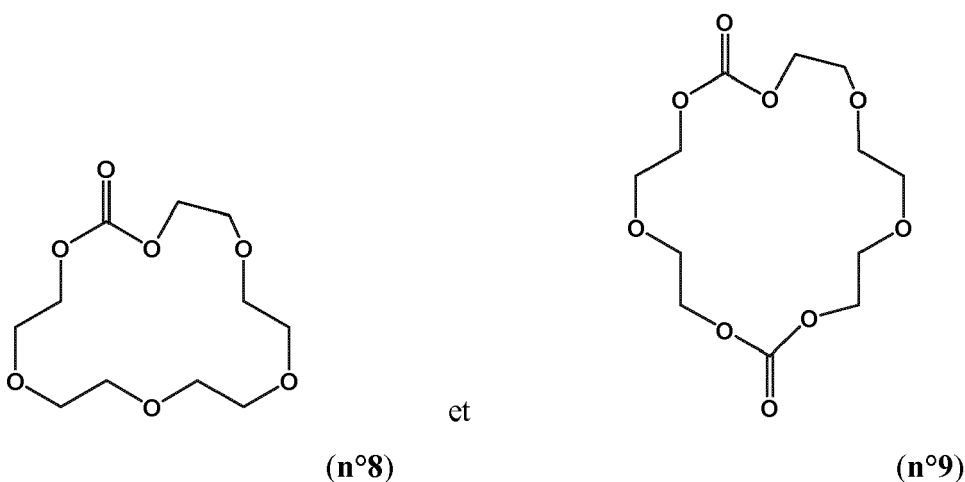
[0065] Parmi les composés de formule générale (Ia) conformes à l'invention, un autre sous-groupe de composés est constitué des composés pour lesquels R_1 et R_3 forment ensemble, avec la fonction carbonate à laquelle ils sont liés, un hétérocycle monocyclique à au moins 10 chaînons, en particulier de 15 à 20 chaînons, renfermant au moins un autre atome d'oxygène, ledit hétérocycle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes oxo.

[0066] Un sous-groupe particulièrement préféré est constitué des composés de formule (Ia) dans laquelle R_1 et R_3 forment ensemble, avec la fonction carbonate à laquelle ils sont liés, un hétérocycle monocyclique à au moins 10 chaînons, en particulier de 15 à 20 chaînons, renfermant un ou plusieurs atomes d'oxygène, et pouvant éventuellement être interrompu par un ou plusieurs groupement $-\text{C(O)O}-$ et/ou un ou plusieurs groupements $-\text{O}-\text{C(O)}-\text{O}-$.

[0067] De préférence, ledit hétérocycle intègre un motif polyéther, en particulier un motif, $\{\text{X-O}\}_n$ X et n étant tels que définis précédemment, en particulier X représentant un groupe éthylène et n est un entier allant de 3 à 6.

[0068] De tels composés hétérocycliques peuvent ainsi présenter une structure de type « éther couronnes ».

[0069] A titre d'exemples de dérivés carbonates de formule générale (Ia) conformes à l'invention, de type hétérocycle, peuvent être cités les composés suivants :

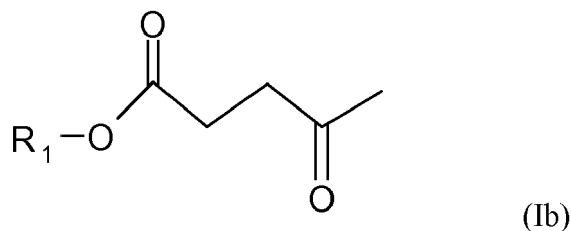


[0070] De tels dérivés hétérocycliques peuvent être préparés selon des méthodes décrites dans la littérature et connues de l'homme du métier, par exemple décrites dans le document WO 2006/27068.

(b) DERIVES DE L'ACIDE LEVUNILIQUE

[0071] Parmi les composés de formule générale (I), un second sous-groupe de composés est constitué des composés pour lesquels R_2 représente un groupe (b) $-(\text{C}_{1-6}\text{-alkylène})-\text{C(O)}-(\text{C}_{1-6}\text{-alkyle})$, de préférence un groupe $-(\text{CH}_2)_2\text{C(O)CH}_3$.

[0072] Un sous-groupe de composés de formule générale (I) selon l'invention est ainsi plus particulièrement constitué des dérivés de l'acide lévunilique de formule (Ib) :



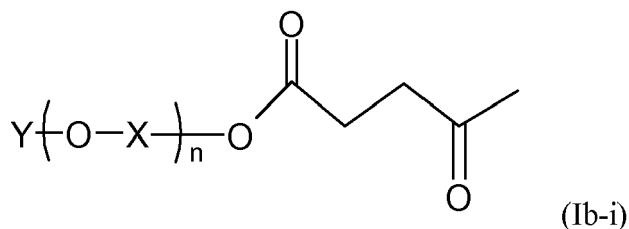
10 dans laquelle R_1 est tel que défini précédemment.

[0073] De préférence, R_1 intègre au moins un motif $\{X-O\}_n$, dans lequel :

- X, identiques ou différents, représentent un groupe C_{1-4} -alkylène, en particulier C_{1-3} -alkylène, de préférence X représentent $-(CH_2)_2-$ et/ou $-(CH_2-CH(CH_3))-$; et
- n est un entier allant de 2 à 10, en particulier de 2 à 8 et plus particulièrement de 2 à 4.

[0074] En particulier, R_1 dans la formule (Ib) peut être tel que défini dans l'un des modes particuliers ou sous-groupes de formule (Ii) et (Iii) précités.

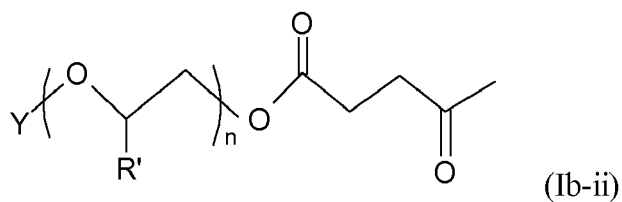
[0075] Ainsi, parmi les composés de formule (Ib), on peut citer un sous-groupe représenté par les composés de formule (Ib-i) :



30 dans laquelle :

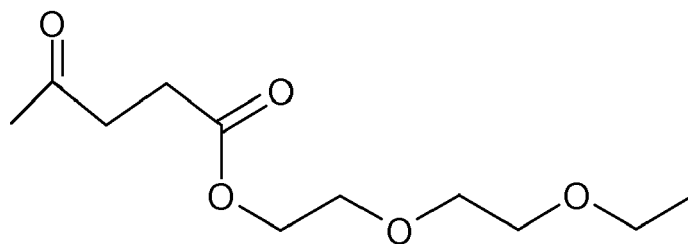
- X est tel que défini précédemment, en particulier est un groupe éthylène ;
- Y est tel que défini précédemment, en particulier est un groupe éthyle ;
- n est tel que défini précédemment.

[0076] Parmi les composés de formule (Ib-i), un sous-groupe de composés est constitué des composés de formule (Ib-ii) :



45 dans laquelle Y, R' et n sont tels que définis précédemment.

[0077] A titre d'exemple de dérivé de l'acide lévulinique de formule (Ib) conforme à l'invention, on peut citer le composé suivant :

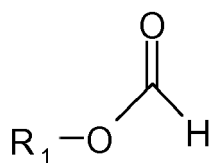


(n°10)

[0078] De tels dérivés de l'acide lévulinique peuvent être préparés selon des méthodes décrites dans la littérature et connues de l'homme du métier, par exemple à partir du lévunilate de méthyle ou d'éthyle.

(c) DERIVES FORMIATES

[0079] Parmi les composés de formule générale (I), un troisième sous-groupe de composés est constitué des composés pour lesquels R_2 représente un groupe (c) tel que défini précédemment, autrement dit des composés de formule (Ic) :



(Ic)

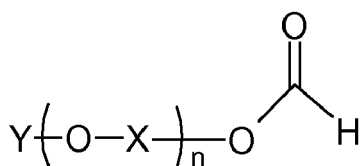
dans laquelle R_1 est tel que défini précédemment.

[0080] De préférence, R_1 intègre au moins un motif $\{X-O\}_n$, dans lequel :

- X, identiques ou différents, représentent un groupe C_{1-4} -alkylène, en particulier C_{1-3} -alkylène, de préférence X représentent $-(CH_2)_2-$ et/ou $-(CH_2-CH(CH_3))-$; et
- n est un entier allant de 2 à 10, en particulier de 2 à 8 et plus particulièrement de 2 à 4.

[0081] En particulier, R_1 dans la formule (Ic) peut être tel que défini dans l'un des modes particuliers ou sous-groupes de formule (Ii) et (Iii) précités.

[0082] Ainsi, parmi les composés de formule (Ic), on peut citer un sous-groupe représenté par les composés de formule (Ic-i) :



(Ic-i)

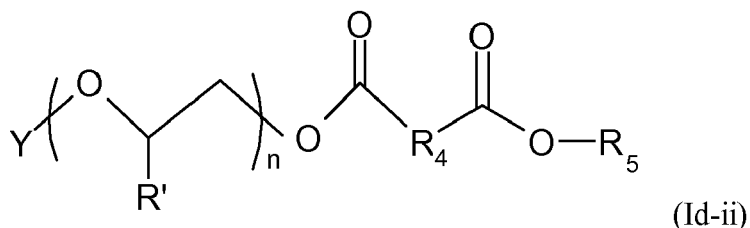
dans laquelle :

- X est tel que défini précédemment, en particulier est un groupe éthylène ;
- Y est tel que défini précédemment, en particulier Y représente un groupe éthyle ;
- n est tel que défini précédemment.

[0083] Parmi les composés de formule (Ic-i), un sous-groupe de composés est constitué des composés de formule (Ic-ii) :

- Y est tel que défini précédemment ; en particulier Y représente un groupe éthyle ;
- n, R₄ et R₅ sont tels que définis précédemment.

[0090] Parmi les composés de formule (Id-i), un sous-groupe de composés est constitué des composés de formule (Id-ii) :



dans laquelle Y, R', n, R₄ et R₅ sont tels que définis précédemment.

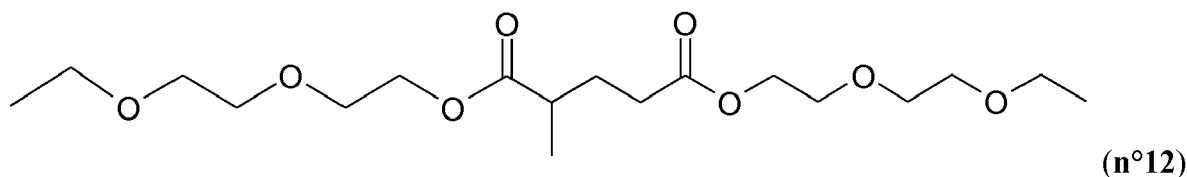
[0091] R₄ dans les formules générales (Id), (Id-i) et/ou (Id-ii) peut plus particulièrement représenter un groupe C₁₋₄-alkylène, en particulier un groupe méthylpropylène.

[0092] Selon un mode de réalisation particulier, R₅ dans les formules générales (Id), (Id-i) et (Id-ii), peut être défini selon l'une quelconque des définitions données précédemment pour R₁.

[0093] En particulier, parmi les composés de formule générale (Id), un sous-groupe de composés est constitué des composés pour lesquels R₅ est identique à R₁.

[0094] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, R₁ et R₅ dans la formule (I) peuvent tous les deux comporter un motif polyéther, en particulier tel que défini précédemment.

[0095] A titre d'exemple de dérivés diesters de formule (Id) conformes à l'invention, on peut citer le composé suivant :



[0096] De tels dérivés diesters peuvent être préparés selon des méthodes décrites dans la littérature et connues de l'homme du métier, à partir d'un acide dicarboxylique.

Application dans un carburant

[0097] Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être utilisés à titre d'additifs anti-suies dans une formulation de carburant, en particulier un carburant gazole, diesel ou essence pour l'automobile, ou un carburant d'aviation.

[0098] Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne ainsi une composition de carburant comprenant au moins un composé de formule (I) tel que défini précédemment.

[0099] La présente invention concerne encore, selon un autre de ses aspects, un réceptacle, en particulier un réservoir de carburant d'un engin de locomotion aérienne ou terrestre, contenant un carburant supplémenté avec au moins un composé de formule (I) tel que défini précédemment.

[0100] L'invention concerne encore un engin de locomotion aérienne ou terrestre, en particulier un avion, comportant un réservoir de carburant supplémenté avec au moins un composé de formule (I) tel que défini précédemment.

[0101] Il est entendu qu'un composé de formule (I) conforme à l'invention peut être ajouté à une formulation de carburant, seul ou en combinaison avec un ou plusieurs autres composés de formule (I).

[0102] Il appartient à l'homme du métier d'adapter la teneur en additif(s) anti-suies de formule (I) selon l'invention à introduire dans la formulation de carburant, en particulier au regard de la nature du carburant, du ou desdits additifs anti-suies de formule (I) mis en oeuvre, et des propriétés anti-suies attendues.

[0103] Le ou lesdits composés de formule générale (I) conformes à l'invention sont plus particulièrement introduits dans une formulation de carburant en une teneur telle qu'ils sont solubles dans la formulation de carburant.

[0104] D'une manière générale, le ou ledits composés de formule (I) peuvent être mis en oeuvre dans une formulation conventionnelle de carburant, en particulier un carburant d'aviation, à raison de 1 à 40 %, en particulier de 1 à 20 %, par rapport au volume total de la composition de carburant.

[0105] Selon une variante de réalisation particulièrement préférée, la composition de carburant est une composition de carburant d'aviation.

[0106] Par « carburant d'aviation », on entend un carburant destiné à un usage dans un aéronef, en particulier un avion, et satisfaisant aux spécifications internationales établies pour les carburants d'aviation telles qu'évoquées ci-dessous.

[0107] En particulier, la composition de carburant d'aviation selon l'invention peut être un carburant destiné au fonctionnement des moteurs d'avions à turbine (turboréacteur, turbopropulseur), communément appelés « carburéacteurs » ou « jet-fuels » en langue anglaise et, à ce titre, peut plus particulièrement respecter les normes requises pour les carburéacteurs, par exemple celles du carburéacteur Jet A-1.

[0108] Selon une variante de réalisation, le ou lesdits composés de formule (I) peuvent être additionnés à un carburant conventionnel, par exemple un carburant d'aviation.

[0109] En pratique, un carburant classique peut être complété avec un ou plusieurs composés de formule (I) conformes à l'invention en ajoutant, par exemple, le ou lesdits composés de formule (I) directement au sein du réservoir préalablement rempli de carburant.

[0110] A titre de carburants d'aviation, on peut citer par exemple les carburants connus des spécialistes sous les appellations suivantes : JP-4 (MIL-T-5624), JP-5, JP-7 (MIL-T-38219), JP-8 (MIL-T-83133) dans le domaine de l'aviation militaire, Jet A et Jet A-1 (ASTM-D 1655) dans le domaine de l'aviation civile.

[0111] Les carburants d'aviation sont à base de kérosène, seul ou en mélange avec une essence (par exemple 50% kérosène-50% essence pour JP-4, 99,5% kérosène pour JP-5 et JP-8, 100% de kérosène pour Jet A-1) et comprennent des additifs ajustés au regard des utilisations spécifiques du carburant, comme par exemple des antioxydants, inhibiteurs de corrosion, inhibiteurs de catalyse métallique, inhibiteur de givrage, en quantités limitées.

[0112] En général, les carburéacteurs sont produits à partir d'une fraction de kérosène issue directement de la distillation atmosphérique du pétrole brut et dont les points de distillation sont compris entre 140 et 300°C, et de chaînes carbonées de 9 à 16 atomes de carbone.

[0113] Les carburants d'aviation présentent la particularité de devoir répondre dans le monde entier aux mêmes niveaux de spécifications, découlant directement des conditions particulières, notamment des variations extrêmes de température, dans lesquelles ils sont utilisés. Les propriétés et spécifications de ces carburants d'aviation sont plus particulièrement détaillées dans le document : « Kerosene/Jet fuel category assessment document », submitted to the US EPA by the American Petroleum Institute, September 21, 2010. Des carburants pour avion particulièrement avantageux sont par exemple ceux conformes à la spécification AFQRJOS (« Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated Systems ») Issue 18 pour le Jet A-1 de novembre 1999 (cette spécification reprend les critères les plus contraignants de la spécification ASTM D 1655 et de la spécification britannique DEF STAN 91-91).

[0114] En aviation civile, le carburant le plus répandu est le carburéacteur Jet A1. Celui-ci doit présenter un point de décongélation inférieur à -47°C (valeur typique de -50°C). Le Jet-A avec un point de décongélation de -40°C est de qualité inférieure au Jet A-1 et principalement utilisé aux Etats-Unis ; le Jet B avec un point de décongélation inférieur à -50°C, nom commercial du JP-4, est uniquement utilisé dans les climats très froids.

[0115] Ces carburants d'aviation présentent tous un pouvoir calorifique compris entre 42,8 et 43,6 MJ/kg. Le point d'éclair minimum est de 60 °C pour le JP-5, de 38°C pour le Jet A-1 et JP-8 (valeur typique pour le Jet A-1 de 50°C). Les densités caractéristiques sont de 810 kg/m³ pour le Jet A-1, de 760 kg/m³ pour le Jet B.

[0116] D'autres spécifications peuvent encore être citées. Par exemple, le Jet A-1 doit impérativement avoir une teneur en soufre inférieure à 0,30 % en poids, et une teneur en composés aromatiques inférieure à 22 % en volume.

[0117] Bien entendu, le ou lesdits composés de formule (I) sont additionnés au carburant conventionnel, par exemple un carburant Jet A-1, en une quantité telle qu'ils n'affectent pas les spécifications auxquelles doit répondre ce carburant.

[0118] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, une composition de carburant d'aviation selon l'invention présente un point de congélation inférieur à -40°C, en particulier compris entre -60 et -40°C, de préférence inférieur à -47°C, et peut ainsi être adaptée à son utilisation potentielle dans des conditions de froid, par exemple dans le cadre d'une utilisation dans l'aviation civile ou militaire.

[0119] De préférence, une composition de carburant d'aviation selon l'invention présente un bon pouvoir calorifique, en particulier supérieur à 40 MJ/kg, en particulier supérieur à 42,5 MJ/kg.

Références :

[0120]

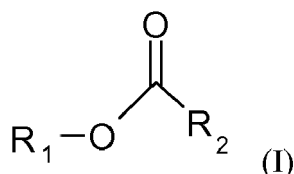
[1] Rounce et al., "Comparison of Diesel and Biodiesel Emissions Using Dimethyl Carbonate as an Oxygenated Additive", UK. Energy & Fuels (2010), 24(9), 4812-4819;

[2] Cheung et al., "Performance of diesel engine using diesel fuel blended with dimethyl carbonate", Southeast University Press, Nanjing, Peop. Rep. China CODEN: 69GNB5. CAN 142:300536;

- [3] Guo et al., "Development of di(2-ethoxyethyl)carbonate as a clean diesel fuel additive", American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, CODEN: ACPCAT ISSN: 0569-3799. CAN 145:491855 AN 2006:270943;
 [4] Guo et al. "Development of di(2-ethoxyethyl)carbonate used as a clean diesel fuel additive", American Chemical Society, Washington, D. C CODEN: 69HYEC Conférence; AN 2006:249481;
 [5] Guo et al. "Investigation of a novel oxygenate, methyl 2-ethoxyethyl carbonate, as a clean diesel fuel additive", Xi'an Research Institute of Hi.-Tech, Xi'an, Peop. Rep. China. American Chemical Society, Washington, D. C CODEN: 69GQMP Conférence; AN 2005:190024;
 [6] Li Dan et al., Journal of Hazardous Materials (2009), 161(2-3), 1193-1201.

Revendications

1. Utilisation d'un composé de formule (I)



dans laquelle :

- R_1 représente une chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, de préférence saturée, d'au moins 6 atomes de carbone, et interrompue par au moins un atome d'oxygène, ladite chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs groupes R_6 ;

R_6 étant choisi parmi un groupe oxo, hétérocycloalkyle de 3 à 6 chaînons et comportant de 1 à 3 atomes d'oxygène, ledit groupe hétérocycloalkyle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes C_{1-6} -alkyle et/ou oxo ;

- R_2 représente :

(a) un groupe $-\text{OR}_3$, dans lequel R_3 représente un groupe C_{1-20} -alkyle ou C_{2-20} -alcényle, éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, ledit groupe alkyle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes R_6 ;

(b) un groupe $-(\text{C}_{1-6}\text{-alkylène})-\text{C}(\text{O})-(\text{C}_{1-6}\text{-alkyle})$, de préférence un groupe $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$;

(c) un atome d'hydrogène ; ou

(d) un groupe $-\text{R}_4\text{C}(\text{O})\text{OR}_5$, dans lequel :

◦ R_4 représente un groupe C_{1-6} -alkylène, en particulier C_{1-4} -alkylène et plus particulièrement méthylpropylène ; et

◦ R_5 représente un groupe C_{1-20} -alkyle ou C_{2-20} -alcényle, éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes R_6 ;

ou bien, dans le cas où R_2 représente un groupe $-\text{OR}_3$, R_1 et R_3 forment ensemble, avec la fonction carbonate à laquelle ils se rattachent, un hétérocycle monocyclique à au moins 10 chaînons, renfermant au moins un autre atome d'oxygène, ledit hétérocycle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes oxo ; à titre d'additif anti-suies pour un carburant.

2. Utilisation selon la revendication 1, ledit carburant étant un carburant d'aviation.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle R_1 représente un groupe C_{6-20} -alkyle ou C_{6-20} -alcényle, de préférence C_{6-20} -alkyle, linéaire ou ramifié, interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, ledit groupe alkyle ou alcényle pouvant être en outre éventuellement interrompu par un ou plusieurs groupements $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ et/ou un ou plusieurs groupements $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, et pouvant éventuellement porter, en particulier en bout de chaîne, un oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène.

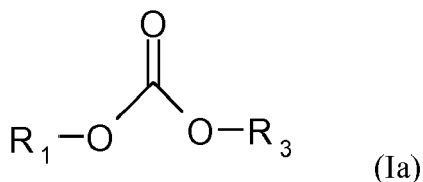
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle R_1 comprend au moins un enchaînement linéaire, de préférence saturé, d'au moins 6 atomes de carbone, en particulier d'au moins 8 atomes de

carbone, plus particulièrement d'au moins 10 atomes de carbone et de préférence de 10 à 15 atomes de carbone, ledit enchaînement étant interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle R_1 comporte au moins un motif polyéther, en particulier un motif $\{X-O\}_n$ dans lequel :

- X, identiques ou différents, représentent un groupe C_{1-4} -alkylène, en particulier C_{1-3} -alkylène, de préférence X représentent $-(CH_2)_2-$ et/ou $-(CH_2-CH(CH_3))-$; et
- n est un entier allant de 2 à 10, en particulier de 2 à 8 et plus particulièrement de 2 à 4.

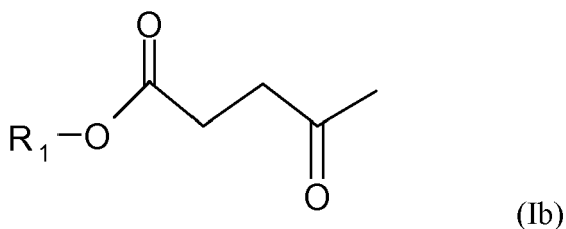
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit composé étant de formule (Ia) :



dans laquelle R_1 et R_3 sont tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 5.

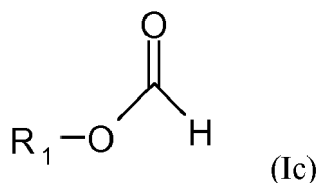
7. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle R_3 est défini comme pour R_1 selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 5, en particulier R_3 est identique à R_1 , et de préférence R_1 et R_3 comportent un motif polyéther, en particulier tel que défini en revendication 5.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, ledit composé étant de formule (Ib) :



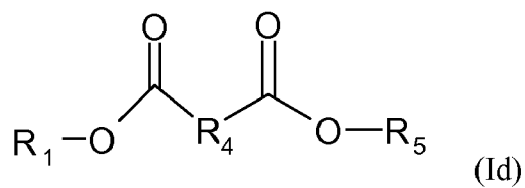
dans laquelle R_1 est tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 5.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, ledit composé étant de formule (Ic) :



dans laquelle R_1 est tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 5.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, ledit composé étant de formule (Id) :



dans lequel R_1 , R_4 et R_5 sont tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 5.

11. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle R_5 est défini comme pour R_1 selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 5, en particulier R_5 est identique à R_1 , et de préférence R_1 et R_5 comportent un motif polyéther, en particulier tel que défini en revendication 5.

12. Utilisation selon la revendication 1, ledit composé de formule (I) étant choisi parmi les composés suivants :

5

10

15

20

25

30

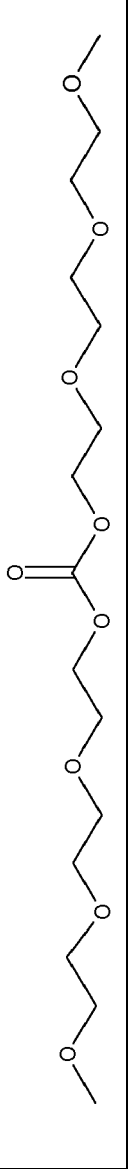
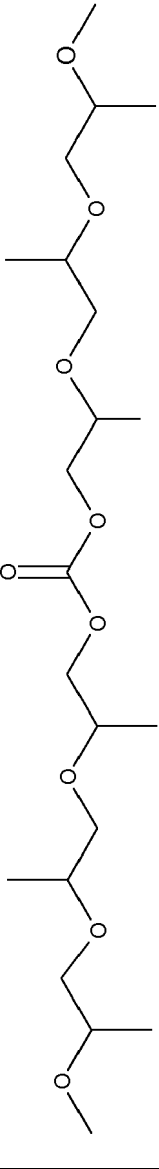
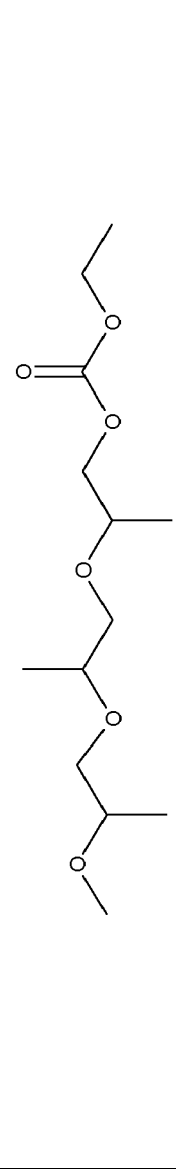
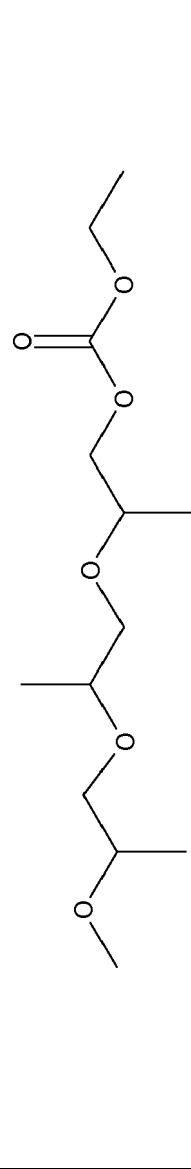
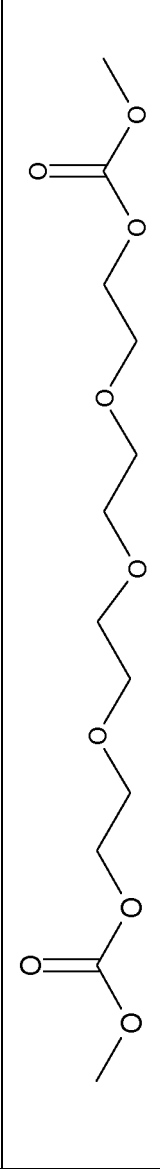
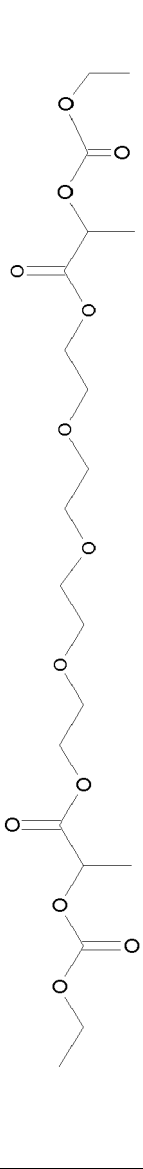
35

40

45

50

55

					
n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	n°6

5

10

15

20

25

30

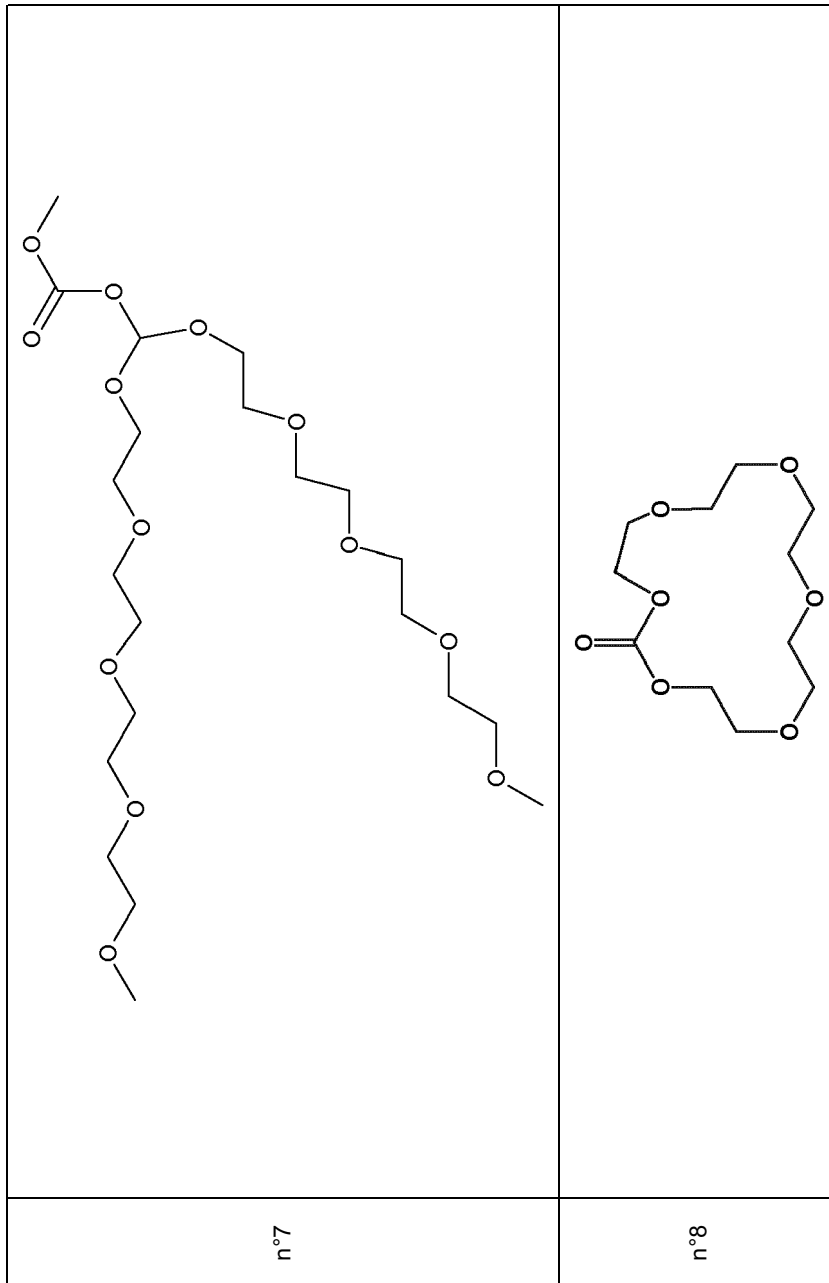
35

40

45

50

(suite)



55

5

10

15

20

25

30

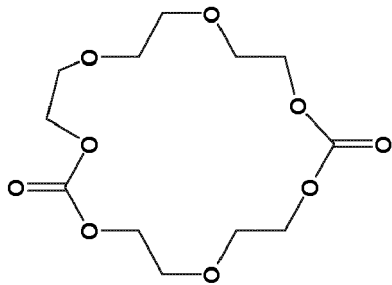
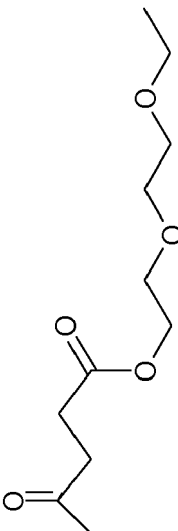
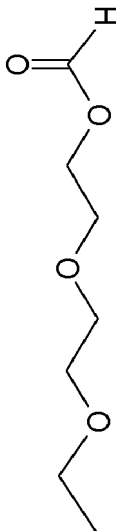
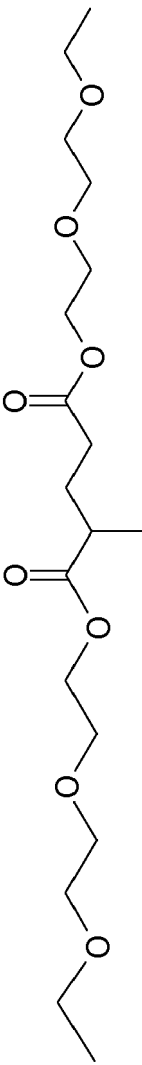
35

40

45

50

(suite)

			
n°9	n°10	n°11	n°12

55

EP 2 977 434 A1

13. Composition de carburant, en particulier carburant d'aviation, comprenant au moins un composé de formule (I) tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
14. Réceptacle contenant une composition de carburant telle que définie en revendication 13, ledit réceptacle étant en particulier un réservoir de carburant d'un engin de locomotion aérienne ou terrestre.
15. Engin de locomotion aérienne ou terrestre, en particulier avion, comportant un réservoir de carburant tel que défini en revendication 14.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 14 17 8405

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X,D	US 2010/247971 A1 (OMURA KAZUFUMI [JP] ET AL) 30 septembre 2010 (2010-09-30) * revendication 1; exemples 1,29,30 *	13-15	INV. C10L1/19
X,D	WO 2006/027068 A1 (LURGI AG [DE]; BUCHOLD HENNING [DE]; EBERHARDT JUERGEN [DE]; WAGNER UL) 16 mars 2006 (2006-03-16) * exemples 1a, 1b *	13-15	
Y,D	GUO ET AL.: "Development of di(2-ethoxyethyl)carbonate used as a clean diesel fuel additive", 29 mars 2006 (2006-03-29), AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Washington, XP055150361, page 249481, * le document en entier *	1-12	
Y	US 4 904 279 A (KANNE DIANE D [US] ET AL) 27 février 1990 (1990-02-27) * colonne 2, ligne 7 - ligne 62; revendications 1,6,9,10,16,20 *	1-12	
Y	US 6 458 176 B2 (YEH LISA I-CHING [US] ET AL) 1 octobre 2002 (2002-10-01) * colonne 1, ligne 29 - colonne 3, ligne 42 *	1-12	
Y	US 5 425 790 A (LIOTTA JR FRANK J [US] ET AL) 20 juin 1995 (1995-06-20) * colonne 1, ligne 11 - ligne 24; revendication 1 * * colonne 7, ligne 21 - colonne 8, ligne 19 *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C10L
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 1 décembre 2014	Examineur Pöllmann, Klaus
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 14 17 8405

5

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

01-12-2014

10

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2010247971 A1	30-09-2010	JP 5468931 B2	09-04-2014
		JP 2010254957 A	11-11-2010
		US 2010247971 A1	30-09-2010
WO 2006027068 A1	16-03-2006	DE 102004043990 A1	30-03-2006
		WO 2006027068 A1	16-03-2006
US 4904279 A	27-02-1990	AUCUN	
US 6458176 B2	01-10-2002	CA 2393840 A1	28-06-2001
		EP 1252265 A1	30-10-2002
		JP 2004507567 A	11-03-2004
		US 2002000063 A1	03-01-2002
		WO 0146346 A1	28-06-2001
US 5425790 A	20-06-1995	AUCUN	

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

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 1321503 A [0011]
- US 3594136 A [0012]
- US 20100005707 A [0012]
- US 20110131871 A [0012]
- GB 1246853 A [0012]
- WO 9523836 A [0014]
- US 8604233 B [0061]
- WO 2005123638 A [0063]
- WO 200627068 A [0070]

Littérature non-brevet citée dans la description

- *Macromolecules*, 2004, vol. 37, 4139 [0061]
- *J. Org. Chem.*, 2006, vol. 71, 5570 [0061]
- *J. Phys. Org. Chem.*, 2003, vol. 16b, 839 [0061]
- *Acta Chemica Scandinavia*, 1999, vol. 53, 594 [0061]
- *J. Org. Chem.*, 1950, vol. 15, 1246 [0061]
- *Kerosene/Jet fuel category assessment*, 21 Septembre 2010 [0113]
- **ROUNCE et al.** Comparison of Diesel and Biodiesel Emissions Using Dimethyl Carbonate as an Oxygenated Additive. *UK. Energy & Fuels*, 2010, vol. 24 (9), 4812-4819 [0120]
- **CHEUNG et al.** Performance of diesel engine using diesel fuel blended with dimethyl carbonate. South-east University Press [0120]
- **GUO et al.** Development of di(2-ethoxyethyl)carbonate as a clean diesel fuel additive. American Chemical Society [0120]
- **GUO et al.** Development of di(2-ethoxyethyl)carbonate used as a clean diesel fuel additive. American Chemical Society [0120]
- Investigation of a novel oxygenate, methyl 2-ethoxyethyl carbonate, as a clean diesel fuel additive. **GUO et al.** Xi'an Research Institute of Hi.-Tech, Xi'an, Peop. Rep. China. American Chemical Society [0120]
- **LI DAN et al.** *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 161 (2-3), 1193-1201 [0120]