

(19)



(11)

**EP 3 529 338 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

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

**19.07.2023 Bulletin 2023/29**

(21) Numéro de dépôt: **17794021.0**

(22) Date de dépôt: **20.10.2017**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):  
**C10L 1/14<sup>(2006.01)</sup>**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):  
**C10L 1/143; C10L 1/125; C10L 1/191;  
C10L 1/1985; C10L 1/224; C10L 10/14;  
C10L 2270/02; C10L 2270/026**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/FR2017/052882**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 2018/073544 (26.04.2018 Gazette 2018/17)**

(54) **COMBINAISON D'ADDITIFS POUR CARBURANT**

MISCHUNG VON ADDITIVEN FÜR BRENNSTOFF

COMBINATION OF ADDITIVES FOR FUEL

(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: **21.10.2016 FR 1660208  
21.10.2016 RU 2016141391**

(43) Date de publication de la demande:  
**28.08.2019 Bulletin 2019/35**

(73) Titulaire: **TotalEnergies OneTech  
92400 Courbevoie (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **DEQUENNE, Bernard  
69130 Ecully (FR)**

• **DUBOIS, Thomas  
69009 Lyon (FR)**

(74) Mandataire: **Corizzi, Valérie  
PACT-IP  
37, rue Royale  
92210 Saint-Cloud (FR)**

(56) Documents cités:  
**EP-A1- 0 758 015 GB-A- 2 071 140  
US-A- 2 952 969 US-A- 3 717 446  
US-A- 4 661 120 US-A1- 2012 210 966  
US-A1- 2016 152 910**

**EP 3 529 338 B1**

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).

## Description

**[0001]** La présente invention concerne une combinaison d'additifs pour carburants capable de prévenir la cristallisation de l'eau, en particulier la formation de flocons de glace, à basse température. Elle concerne également un procédé pour éviter la formation de cristaux de glace dans un carburant à basse température.

## Etat de la technique antérieure

**[0002]** Les carburants moteur, notamment les gazoles (y compris biodiesel) incorporent naturellement jusqu'à 300ppm d'eau. Dans des conditions extrêmement froides (par exemple en Russie) et selon les cycles et évolutions de température, cette eau peut cristalliser et former des flocons (« flakes ») en suspension, plus ou moins gros. Ces flocons peuvent affecter la qualité du carburant et, en particulier, peuvent entraîner des problèmes de bouchage des filtres.

**[0003]** Les carburants liquides de moteurs à combustion interne contiennent des composants pouvant se dégrader au cours du fonctionnement du moteur. La problématique des dépôts dans les parties internes des moteurs à combustion est bien connue des motoristes. Des additifs dits détergents utilisés dans les carburants sont utilisés pour maintenir la propreté du moteur en limitant les dépôts (effet « Keep-clean » en anglais) ou en réduisant les dépôts déjà présents dans les parties internes du moteur à combustion (effet « clean-up » en anglais). La présence de dépôts peut altérer les performances de la combustion notamment augmenter les émissions polluantes et les émissions de particules. D'autres conséquences de la présence excessive de dépôts ont été rapportées dans la littérature, telles que l'augmentation de la consommation de carburant et les problèmes d'agrément de conduite (ou de fonctionnement moteur). La prévention et la réduction des dépôts dans ces nouveaux moteurs sont essentielles pour un fonctionnement optimal des moteurs d'aujourd'hui.

**[0004]** On a constaté que l'ajout d'additifs dits de performance tels que les détergents et/ou les désémulsifiants aggrave fortement le problème de formation de flocons de glace à basse température.

**[0005]** Le problème technique résolu par l'invention consiste à proposer une composition d'additifs pour carburant permettant de prévenir ou empêcher la formation de flocons tout en maintenant les propriétés du carburant, en particulier, lorsque le carburant est additivé avec un additif de détergence destiné à garantir la propreté du moteur.

**[0006]** Une des solutions existantes pour éviter la formation de flocons à basse température consiste à sélectionner des carburants contenant une teneur en eau très faible. Il existe des unités de séparation d'eau dans les installations pétrolières permettant d'obtenir des carburants quasiment exempts d'eau. Néanmoins, selon les pays et les contraintes logistiques, cette solution n'est pas toujours envisageable.

**[0007]** Certains carburants spécifiques comme les carburants utilisés dans l'aviation sont traités avec des additifs anti-glace (en anglais « deicing agent »), tels que l'éther méthylique de diéthylène glycol (ou DIEGME pour « diethylene glycol methyl ether » en anglais) ou l'éther méthylique d'éthylène glycol (ou EGME pour « ethylene glycol methyl ether » en anglais). Ces additifs sont ajoutés aux carburants utilisés dans l'aviation pour prévenir la formation de cristaux de glace qui pourraient affecter le bon fonctionnement des organes du circuit carburant d'un aéronef à basse température (filtres, pompes et vannes).

**[0008]** Toutefois, ces additifs anti-glace sont coûteux et on souhaite pouvoir les utiliser en quantité moindre tout en préservant l'effet technique.

**[0009]** Les autres additifs anti-glace connus pour abaisser la température de congélation de l'eau dans un carburant sont les alcools. Néanmoins, l'ajout de ces additifs affecte les propriétés du carburant, en particulier lorsque le carburant est additivé avec un détergent. On constate dans ce cas une inhibition des propriétés détergentes du carburant.

**[0010]** GB 2 071 140 divulgue l'utilisation du méthanol, du 2-méthoxyéthanol et/ou de composés de type éthers de glycols comme additifs antigels pour carburant de moteurs à combustion internes, et notamment pour moteur diesel.

**[0011]** US 4,661,120 divulgue des carburants diesel additivés présentant des propriétés améliorées à basse température. Les carburants additivés comprennent (a) un agent agissant sur la formation de cristaux de cire, (b) un agent dispersant/stabilisant des dépôts, (c) un solvant hydrocarboné et (d) un solvant aqueux comprenant un composé présentant des unités  $-CH_2CH_2O-$ .

**[0012]** US 2,952,969 divulgue l'utilisation de composés de type esters de glycol comme additifs antigels pour les carburants utilisés dans l'aviation.

**[0013]** US 3,717,446 décrit l'utilisation de l'association de deux composés tensioactifs et d'une huile lubrifiante comme additif détergent et antigel dans les carburants.

**[0014]** L'objectif de l'invention a donc été de trouver des additifs qui permettent de prévenir la congélation de l'eau sous forme de cristaux dans un carburant, en particulier dans un carburant gazole, ces additifs étant compatibles avec l'utilisation d'additifs détergents pour maintenir la propreté du moteur.

**[0015]** On a aussi cherché des compositions d'additifs dont le coût est moins élevé que celui des DIEGME et EGME tout en ayant des performances de niveau comparable.

## Résumé de l'invention

**[0016]** L'invention repose sur la combinaison d'un composé polyalkylène glycol (T1) choisi parmi : les polyalkylène glycols, les éthers d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> et de polyalkylène glycol, et leurs mélanges et d'au moins un composé (T2) choisi parmi les esters de polyols et d'hydrocarbures aliphatiques monocarboxyliques en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub>, de préférence en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub>, saturés ou insaturés, linaires ou ramifiés, cycliques ou acycliques, lesdits esters pouvant être pris seuls ou en mélange. Cette combinaison d'additifs permet, de façon surprenante, d'éviter la formation de flocons de glace dans un carburant à une température inférieure ou égale à -15°C, ou même inférieure ou égale à -25°C, voire inférieure ou égale à -30°C. Cette propriété est observée avec des quantités réduites de composé polyalkylène glycol, et donc avec un coût en matière première réduit par rapport à un polyalkylène glycol seul, tout en conservant des performances élevées de résistance à la formation de cristaux de glace.

**[0017]** L'invention a pour objet une composition de carburant qui comprend au moins :

- un carburant issu d'une ou de plusieurs sources choisies parmi le groupe consistant en les sources minérales, animales, végétales et synthétiques,
- de 5 à 1000 ppm d'un composé (T1) choisi parmi : les polyalkylène glycols, les éthers d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> et de polyalkylène glycol, et leurs mélanges,
- de 5 à 500 ppm d'un composé (T2) choisi parmi les esters de polyols et d'hydrocarbures aliphatiques monocarboxyliques en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub>, de préférence en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub>, saturés ou insaturés, linaires ou ramifiés, cycliques ou acycliques, lesdits esters pouvant être pris seuls ou en mélange,
- de 1 à 1000 ppm d'au moins un additif détergent,

dans laquelle le ratio massique (T1) : (T2) est de 10 :1 à 1 :10.

**[0018]** Selon un mode de réalisation préféré, le carburant comprend au moins 50% en masse d'un gazole, de préférence au moins 70% en masse, plus préférentiellement au moins 90% en masse, par rapport à la masse totale de carburant, encore plus préférentiellement le carburant est constitué par du gazole.

**[0019]** Selon un mode de réalisation préféré, le carburant comprend au moins 50 ppm d'eau, de préférence au moins 100 ppm, encore plus préférentiellement au moins 150 ppm.

**[0020]** Selon un mode de réalisation préféré, le composé (T1) est choisi parmi les polyéthylène glycols, les éthers d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> et de polyéthylène glycol et leurs mélanges.

**[0021]** Selon un mode de réalisation encore préféré, le composé (T1) est choisi parmi les éthers d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de polyéthylène glycol comprenant deux à six unités éthylène glycol, de préférence l'éther méthylique de diéthylène glycol.

**[0022]** Selon un mode de réalisation encore préféré, le composé (T2) est obtenu par estérification entre :

- un ou plusieurs acides alkyl carboxyliques ou alcényl carboxyliques en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub> de préférence en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub>, comprenant éventuellement une ou plusieurs liaisons éthyléniques ; et
- un polyol en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique comprenant éventuellement un ou plusieurs hétérocycles de 5 à 6 atomes, de préférence un ou deux hétérocycles de 4 à 5 atomes de carbone et un atome d'oxygène.

**[0023]** Selon un mode de réalisation encore préféré, les acides alkyl carboxyliques et alcényl carboxyliques sont choisis parmi le groupe constitué par les acides stéarique, isostéarique, linoléique, oléique, linoléique, béhénique, arachidonique, ricinoléique, palmitique, myristique, laurique, caprique, pris seuls ou en mélange.

**[0024]** Selon un mode de réalisation préféré, le polyol est choisi parmi les molécules hydrocarbonées oxygénées en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> comprenant au moins deux, de préférence au moins trois fonctions hydroxyle.

**[0025]** Selon un mode de réalisation préféré, le polyol est choisi parmi le groupe consistant en l'érythritol, le xylitol, l'arabitol, le ribitol, le sorbitol, le maltitol, l'isomaltitol, le lactitol, le volemitol, le mannitol, le pentaérythritol, le 2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol, le 1,1,1-tri(hydroxyméthyl)éthane, le triméthylolpropane, le sorbitan, l'isosorbide, et les glucides comme le saccharose, le fructose, le maltose, et le glucose.

**[0026]** Selon un mode de réalisation préféré, le composé (T2) est choisi parmi les esters de sorbitan et les esters d'isosorbide, de préférence parmi les mono-, di- et tri-esters de sorbitan et les mono-, et di-esters d'isosorbide, pris seuls ou en mélange.

**[0027]** Selon un mode de réalisation encore préféré, le composé (T2) est choisi parmi les mélanges d'esters partiels de sorbitan, de préférences les mélanges de mono, di et tri-oléate de sorbitan.

**[0028]** Selon un autre mode de réalisation préféré, le composé (T2) est choisi parmi les monoester(s) et les diester(s) de polyglycérols ayant de 2 à 10 motifs glycérol par molécule, de préférence de 2 à 5 motifs glycérol par molécule, et leurs mélanges.

**[0029]** Selon un mode de réalisation préféré, l'additif détergent est choisi parmi les succinimides, les polyétheramines et les sels d'ammonium quaternaire.

## EP 3 529 338 B1

**[0030]** Selon un mode de réalisation préféré, l'additif détergent est choisi parmi les polyisobutylène succinimides et les polyisobutylènes fonctionnalisés par un groupement ammonium quaternaire.

**[0031]** Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend :

- 5
- de 50 à 500 ppm, encore plus préférentiellement de 100 à 300 ppm d'additif (T 1),
  - de 25 à 200 ppm, encore plus préférentiellement de 50 à 100 ppm d'additif (T2).

**[0032]** Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend :

- 10
- de 50 à 500 ppm, encore plus préférentiellement de 100 à 300 ppm d'additif (T 1),
  - de 25 à 200 ppm, encore plus préférentiellement de 50 à 100 ppm d'additif (T2)
  - de 5 à 400 ppm d'au moins un additif détergent.

**[0033]** Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend :

- 15
- de 50 à 500 ppm, encore plus préférentiellement de 100 à 300 ppm d'additif (T 1),
  - de 25 à 200 ppm, encore plus préférentiellement de 50 à 100 ppm d'additif (T2)
  - 5 à 400 ppm d'au moins un additif détergent,
  - au moins 50 ppm d'eau, encore plus préférentiellement au moins 100 ppm d'eau, encore mieux, au moins 150 ppm
- 20 d'eau.

**[0034]** Selon un mode de réalisation préféré, le ratio massique (T1) : (T2) est de 10 : 1 à 1 : 1.

**[0035]** L'invention a encore pour objet une composition d'additifs pour carburant destiné à un véhicule équipé d'un moteur à combustion interne, et qui comprend au moins :

- 25
- un composé (T1) choisi parmi les éthers d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de polyéthylène glycol comprenant deux à six unités éthylène glycol, de préférence l'éther méthylique de diéthylène glycol,
  - un composé (T2) choisi parmi les esters d'un ou plusieurs acides alkyl carboxyliques ou alcényl carboxyliques en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub>, de préférence en C<sub>4</sub> à C<sub>36</sub>, et d'un polyol choisi parmi le sorbitan et l'isosorbide, pris seuls ou en mélange,
- 30 et éventuellement,
- un additif détergent, de préférence un additif détergent comprenant une fonction ammonium quaternaire,

dans laquelle le ratio massique (T1) : (T2) est de 10 :1 à 1 :10..

**[0036]** Selon un mode de réalisation préféré, la composition d'additifs comprend au moins :

- 35
- un composé (T1) qui est l'éther méthylique de diéthylène glycol,
  - un composé (T2) choisi parmi les esters partiels de sorbitan, pris seuls ou en mélange, et éventuellement,
  - un additif détergent, de préférence un additif détergent comprenant une fonction ammonium quaternaire.

40 **[0037]** L'invention concerne encore l'utilisation d'une composition d'additifs dans un carburant destiné à un véhicule équipé d'un moteur à combustion interne, pour prévenir, éviter ou retarder la formation de cristaux ou de flocons de glace dans ledit carburant, dans laquelle la composition d'additifs comprend :

- 45
- au moins un additif (T1) choisi parmi : les polyalkylène glycols et les éthers d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> et de polyalkylène glycol, et
  - au moins un composé (T2) choisi parmi les esters de polyols et d'hydrocarbures aliphatiques monocarboxyliques en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub>, de préférence en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub>, saturés ou insaturés, linaires ou ramifiés, cycliques ou acycliques, lesdits esters pouvant être pris seuls ou en mélange,
  - un additif détergent,
- 50

où la quantité d'additif (T1) dans le carburant est de 5 à 1000 ppm, la quantité d' additif (T2) dans le carburant est de 5 à 500 ppm et la quantité d' additif détergent dans le carburant est de 1 à 1000 ppm et le ratio massique (T1) : (T2) est de 10 :1 à 1 :10.

55 **[0038]** Selon un mode de réalisation préféré de l'utilisation, le carburant comprend au moins 50 ppm d'eau, encore plus préférentiellement au moins 100 ppm d'eau, encore mieux, au moins 150 ppm d'eau.

**Description détaillée**

**[0039]** L'expression « consiste essentiellement en » suivie d'une ou plusieurs caractéristiques, signifie que peuvent être inclus dans le procédé ou le matériau de l'invention, outre les composants ou étapes explicitement énumérés, des composants ou des étapes qui ne modifient pas significativement les propriétés et caractéristiques de l'invention.

**[0040]** L'expression « compris entre X et Y » inclut les bornes, sauf mention contraire explicite. Cette expression signifie donc que l'intervalle visé comprend les valeurs X, Y et toutes les valeurs allant de X à Y.

**[0041]** On entend par « flocon », des agrégats plus ou moins gros visibles à l'oeil formés à partir d'eau. Il est convenu que l'utilisation du terme « flocon » dans la description ne fait en aucun cas référence à des flocons formés à partir de composés autres que l'eau, par exemple, de paraffines.

**[0042]** On entend par « additif » une substance chimique souvent liquide ou en poudre, qui est en général introduite avant ou pendant la mise en forme du matériau, pour apporter ou améliorer une ou plusieurs propriété(s) spécifique(s). L'incorporation en masse est faible, généralement moins de 1% massique au maximum, à la différence d'une charge ou d'une base. Ils peuvent être utilisés pour obtenir un effet positif en phase de production, stockage, traitement, pendant et après la phase d'utilisation du produit.

Composé polyalkylène glycol (T1)

**[0043]** Le composé polyalkylène glycol (T1) est choisi parmi les polyalkylène glycols et les polyalkylène glycols fonctionnalisés en extrémité de chaîne par un éther d'alkyle.

**[0044]** Parmi les polyalkylène glycols, on peut citer le polyéthylène glycol et le polypropylène glycol. De préférence, l'invention concerne le polyéthylène glycol et les dérivés du polyéthylène glycol fonctionnalisés en extrémité de chaîne par un éther d'alkyle.

**[0045]** La fonctionnalisation en extrémité de chaîne par un éther d'alkyle est choisie parmi un éther d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, préférentiellement en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, encore plus avantageusement en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

**[0046]** Le groupement alkyle en extrémité de chaîne peut être linéaire ou ramifié. Par exemple, on peut citer un groupement méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, terbutyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, dodécyle.

**[0047]** De préférence, le composé polyalkylène glycol (T1) est choisi parmi les oligomères d'éthylène glycol comprenant de 2 à 20 unités d'éthylène glycol et leurs dérivés fonctionnalisés en extrémité de chaîne par un éther d'alkyle. Encore plus avantageusement, il est choisi parmi les oligomères d'éthylène glycol comprenant de 2 à 10 unités d'éthylène glycol et leurs dérivés fonctionnalisés en extrémité de chaîne par un éther d'alkyle. Encore mieux, il est choisi parmi les oligomères d'éthylène glycol comprenant de 2 à 6 unités d'éthylène glycol et leurs dérivés fonctionnalisés en extrémité de chaîne par un éther d'alkyle. Avantageusement, il est choisi parmi les oligomères d'éthylène glycol comprenant de 2 à 4 unités d'éthylène glycol et leurs dérivés fonctionnalisés en extrémité de chaîne par un éther d'alkyle. De préférence, il est choisi parmi les oligomères d'éthylène glycol comprenant de 2 à 4 unités d'éthylène glycol et leurs dérivés fonctionnalisés en extrémité de chaîne par un éther d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, préférentiellement en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, encore plus avantageusement en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

**[0048]** De façon avantageuse, le composé polyalkylène glycol (T1) est l'éther méthylique de diéthylène glycol.

**[0049]** La quantité d'additif (T1) dans la composition de carburant est de 5 à 1 000 ppm, de préférence de 50 à 500 ppm, encore plus préférentiellement de 100 à 300 ppm.

Emulsifiants non-ioniques (T2)

**[0050]** La composition selon l'invention comprend en outre un composé (T2) choisi parmi les esters de polyols et d'hydrocarbures aliphatiques monocarboxyliques en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub>, de préférence en C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, plus préférentiellement en C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>, plus préférentiellement en C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>, lesdits esters pouvant être pris seuls ou en mélange.

**[0051]** Par hydrocarbure aliphatique monocarboxylique en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub>, on entend une chaîne alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, comprenant éventuellement plus d'une insaturation et comprenant une fonction acide carboxylique -COOH.

**[0052]** De préférence, le composé (T2) est choisi parmi les esters partiels de polyols et d'hydrocarbures aliphatiques monocarboxyliques.

**[0053]** Par ester partiel de polyol on entend qu'une partie des fonctions alcool du polyol est libre, non estérifiée.

**[0054]** Un ester partiel d'un polyol peut être obtenu en faisant réagir une quantité d'acide monocarboxylique inférieure à la quantité nécessaire pour estérifier la totalité des fonctions alcool du polyol.

**[0055]** Un ester partiel d'un polyol peut être obtenu en arrêtant la réaction d'estérification avant d'avoir estérifié la totalité des fonctions alcool du polyol.

**[0056]** De préférence, on choisit les émulsifiants non-ioniques parmi les esters partiels de polyols en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> et

d'hydrocarbures aliphatiques monocarboxyliques en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>, plus préférentiellement en C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>, saturés ou insaturés, linaires ou ramifiés, cycliques ou acycliques, lesdits esters partiels pouvant être pris seuls ou en mélange.

**[0057]** Le composé (T2) comprend, de préférence, x motifs ester, y motifs hydroxyle et z motifs éther, x, y et z étant des nombres entiers tels que x varie de 1 à 10, y varie de 1 à 10, et z varie de 0 à 6.

**[0058]** Selon un mode de réalisation particulier, x varie de 1 à 10, y varie de 3 à 10, et z varie de 0 à 6.

**[0059]** Selon un autre mode de réalisation particulier x varie de 1 à 4, y varie de 1 à 7 et z varie de 1 à 3. Avantageusement, x varie de 2 à 4.

**[0060]** La synthèse d'esters de polyols, notamment d'esters partiels de polyols, est connue ; ils peuvent par exemple être préparés par estérification d'acide(s) gras et de polyols linéaires et/ou ramifiés comprenant éventuellement des (hétéro)cycles de 5 à 6 atomes supportant des fonctions hydroxyle. Généralement ce type de synthèse conduit à un mélange de mono-, di-, tri- et éventuellement de tétra-esters ainsi que de faibles quantités d'acide(s) gras et de polyols qui n'ont pas réagi.

**[0061]** Selon un mode de réalisation particulier, le composé (T2) est obtenu par réaction d'estérification d'un ou de plusieurs acide(s) en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub>, de préférence d'un ou de plusieurs acides en C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, encore plus préférentiellement d'un ou de plusieurs acide(s) gras en C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>, plus préférentiellement en C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>, comprenant éventuellement une ou plusieurs liaisons éthyléniques, et avec au moins un polyol en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique comprenant éventuellement un ou plusieurs hétérocycles de 5 à 6 atomes, de préférence un ou plusieurs hétérocycles de 4 à 5 atomes de carbone et un atome d'oxygène, substitué par des groupements hydroxyles.

**[0062]** De préférence, le composé (T2) est un ester partiel d'un ou de plusieurs acide(s) en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub>, de préférence d'un ou de plusieurs acides en C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, encore plus préférentiellement d'un ou de plusieurs acide(s) gras en C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>, plus préférentiellement en C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>, comprenant éventuellement une ou plusieurs liaisons éthyléniques, et d'au moins un polyol en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique comprenant éventuellement un ou plusieurs hétérocycles de 5 à 6 atomes, de préférence un ou plusieurs hétérocycles de 4 à 5 atomes de carbone et un atome d'oxygène, substitué par des groupements hydroxyles.

**[0063]** Les acides gras sont, avantageusement, choisis parmi le groupe constitué par les acides stéarique, isostéarique, linoléique, oléique, linoléique, béhénique, arachidonique, ricinoléique, palmitique, myristique, laurique, caprique, pris seuls ou en mélange.

**[0064]** 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.

**[0065]** Les acides gras peuvent également provenir d'acides gras dérivés d'huile de tall (Tall Oil Fatty Acids) 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 %.

**[0066]** On choisit, de préférence, le polyol parmi les polyols linéaires ou ramifiés en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> comprenant au moins trois fonctions hydroxyle et les polyols comprenant au moins un cycle de 5 ou 6 atomes, de préférence un hétérocycle de 4 à 5 atomes de carbone et un atome d'oxygène, éventuellement substitué par des groupements hydroxyle, pris seuls ou en mélange.

**[0067]** Avantageusement le polyol est choisi parmi les molécules hydrocarbonées oxygénées en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> comprenant un ou deux hétérocycles de 4 à 5 atomes de carbone et un atome d'oxygène, et plusieurs groupements hydroxyles.

**[0068]** Selon une variante préférée, le polyol est choisi parmi les molécules hydrocarbonées oxygénées en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> comprenant au moins un cycle de 5 ou 6 atomes, de préférence un hétérocycle de 4 à 5 atomes de carbone et un atome d'oxygène, éventuellement substitué par des groupements hydroxyle, pris seuls ou en mélange.

**[0069]** Selon une autre variante, le polyol est choisi parmi les molécules hydrocarbonées oxygénées comprenant au moins deux hétérocycles de 4 ou 5 atomes de carbone et d'un atome d'oxygène, reliés par la formation d'une liaison acétal entre une fonction hydroxyle de chaque cycle, lesdits hétérocycles étant éventuellement substitués par des groupements hydroxyle.

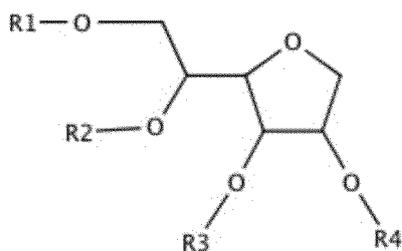
**[0070]** Le polyol est, en particulier, choisi parmi le groupe consistant en l'érythritol, le xylitol, l'arabitol, le ribitol, le sorbitol, le maltitol, l'isomaltitol, le lactitol, le volemitol, le mannitol, le pentaérythritol, le 2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol, le 1,1,1-tri(hydroxyméthyl)éthane, le triméthylolpropane, le sorbitan, l'isosorbide et les glucides comme le saccharose, le fructose, le maltose, le glucose, de préférence le sorbitan et l'isosorbide.

**[0071]** Selon un mode de réalisation particulier, le composé (T2) est choisi parmi les esters de sorbitan.

**[0072]** De préférence, selon ce mode de réalisation particulier, le composé (T2) est choisi parmi les esters partiels de sorbitan, de préférence les di-, mono- et tri-esters de sorbitan, pris seuls ou en mélange.

**[0073]** Les esters de sorbitan peuvent être représentés par la formule (I) ci-dessous

EP 3 529 338 B1



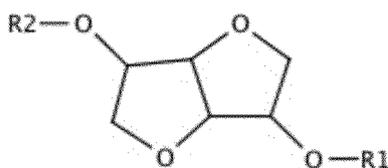
(I)

**[0074]** Dans laquelle R1, R2, R3, R4 représentent, indépendamment, un atome d'hydrogène ou un groupement alkylcarboxylique ou alcénylcarboxylique en C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>, de préférence en C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, avantageusement en C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>, plus préférentiellement en C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>, l'un au moins de R1, R2, R3 et R4 étant distinct de H.

**[0075]** Selon un autre mode de réalisation particulier, le composé (T2) est choisi parmi esters d'acides monocarboxyliques et d'isosorbides.

**[0076]** Avantageusement, selon ce mode de réalisation particulier, le composé (T2) est choisi parmi les esters partiels d'acides monocarboxyliques et d'isosorbides, de préférence les mono-esters d'isosorbide et leurs mélanges avec les di-esters d'isosorbide.

**[0077]** Les esters d'acides monocarboxyliques et d'isosorbides peuvent être représentés par la formule (II) ci-dessous



(II)

dans laquelle R1 et R2 représentent, indépendamment, un atome d'hydrogène ou un groupement alkylcarboxylique ou alcénylcarboxylique en C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>, de préférence en C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>, avantageusement en C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>, plus préférentiellement en C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>, l'un au moins de R1 et R2 étant distinct de H.

**[0078]** Selon une variante, le composé (T2) est choisi parmi les esters partiels de sorbitan comprenant plus de 40% massique de triesters de sorbitan, de préférence plus de 50% massique.

**[0079]** Selon une autre variante, le composé (T2) est choisi parmi les esters partiels de sorbitan comprenant plus de 20% massique de monoesters de sorbitan et/ou plus de 20% massique de diesters de sorbitan, de préférence plus de 20% massique de monoesters de sorbitan et/ou plus de 30% massique de diesters de sorbitan, plus préférentiellement plus de 25% massique de monoesters de sorbitan et/ou plus de 35% massique de diesters de sorbitan.

**[0080]** Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le composé (T2) est choisi parmi les monoester(s) et/ou les diester(s) de polyglycérols dérivés d'acide(s) gras, avantageusement parmi les composés comprenant deux à 10 unités glycérol, encore plus avantageusement de deux à cinq unités glycérol.

**[0081]** Comme exemples d'ester de polyglycérol, on peut citer le polyricinoléate de polyglycérol (composé d'esters de polyglycérol et d'acides gras condensés à partir de l'huile de ricin), ou les esters de polyglycérols d'acides gras dimérisés d'huile de soja.

**[0082]** Selon cette variante, avantageusement, le composé (T2) est choisi parmi les monoester(s) et/ou diester(s) de polyglycérols dérivés d'acide(s) gras ayant plus de 50 % en nombre des chaînes grasses comprenant entre 12 et 24 atomes de carbone. De tels polyglycérols ont été décrits dans le document WO2013/120985.

**[0083]** Selon cette variante, le composé (T2) est, de préférence, choisi parmi les monoester(s) et/ou diester(s) de diglycérol et/ou de triglycérol.

**[0084]** En particulier selon une variante préférée, les esters partiels de diglycérol et/ou de triglycérol comprennent :

- au moins 50 % massique de monoester(s) 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), ou
- au moins 50 % massique de mono- et/ou de diester(s) d'acide oléique et de triglycérol, donc de mono-oléate(s)

## EP 3 529 338 B1

de triglycérol (DGMO) et/ou de dioléate(s) de triglycérol, ou

◦ au moins 50 % massique de mono- et/ou de diester(s) d'acide oléique et de diglycérol et/ou de triglycérol.

5 **[0085]** La quantité d'additif (T2) dans la composition de carburant est de 5 à 500 ppm, de préférence de 25 à 200 ppm, encore plus préférentiellement de 50 à 100 ppm.

### Carburant

10 **[0086]** Le carburant liquide est issu d'une ou de plusieurs sources choisies parmi le groupe consistant en les sources minérales, animales, végétales et synthétiques. On choisira, de préférence, le pétrole comme source minérale.

**[0087]** Le carburant liquide est, de préférence, choisi parmi les carburants hydrocarbonés et les carburants non essentiellement hydrocarbonés, seuls ou en mélange.

**[0088]** On entend par carburant hydrocarboné, un carburant constitué d'un ou de plusieurs composés constitués uniquement de carbone et d'hydrogène.

15 **[0089]** On entend par carburant non essentiellement hydrocarboné, un carburant constitué d'un ou de plusieurs composés constitués non essentiellement de carbone et d'hydrogène c'est-à-dire qui contiennent également d'autres atomes, en particulier des atomes d'oxygène.

20 **[0090]** Les carburants hydrocarbonés comprennent notamment des distillats moyens de température d'ébullition allant de 100 à 500°C ou les distillats plus légers ayant une température d'ébullition dans la gamme des essences. Ces distillats peuvent par exemple être choisis parmi les distillats obtenus par distillation directe d'hydrocarbures bruts, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, les distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS (en anglais « atmospheric residue desulfuration ») et/ou de viscoréduction, les distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch. Les carburants hydrocarbonés sont typiquement les essences et les gazoles (également appelé carburant Diesel).

25 **[0091]** Les essences comprennent, en particulier, toutes compositions de carburant pour moteur par allumage commandé disponibles dans le commerce. On peut citer à titre d'exemple représentatif, les essences répondant à la norme NF EN 228. Les essences ont généralement des indices d'octane suffisamment élevés pour éviter le phénomène de cliquetis. Typiquement, les carburants de type essence commercialisés en Europe, conformes à la norme NF EN 228 ont un indice d'octane moteur (MON en anglais « Motor Octane Number ») supérieur à 85 et un indice d'octane recherche (RON en anglais « Research Octane Number ») d'un minimum de 95. Les carburants de type essence ont, généralement, un RON allant de 90 à 100 et un MON allant de 80 à 90, les RON et MON étant mesurés selon la norme ASTM D 2699-86 ou D 2700-86.

30 **[0092]** Les gazoles comprennent, en particulier, toutes compositions de carburant pour moteur à combustion interne Diesel disponibles dans le commerce. On peut citer, à titre d'exemple représentatif, les gazoles répondant à la norme NF EN 590.

35 **[0093]** Les carburants non essentiellement hydrocarbonés comprennent notamment les carburants oxygénés, par exemple les distillats résultant de la conversion BTL (en anglais « biomass to liquid ») de la biomasse végétale et/ou animale, pris seuls ou en combinaison ; les biocarburants, par exemple les huiles et/ou esters d'huiles végétales et/ou animales ; les biodiesels d'origine animale et/ou végétale et les bioéthanol.

40 **[0094]** Les mélanges de carburant hydrocarboné et de carburant non essentiellement hydrocarboné sont typiquement les gazoles de type B<sub>x</sub> ou les essences de type E<sub>x</sub>.

45 **[0095]** On entend par gazole de type B<sub>x</sub> pour moteur à combustion interne Diesel, un carburant gazole qui contient x% (v/v) d'esters d'huiles végétales ou animale (y compris huiles de cuisson usagées) transformés par un procédé chimique appelé transestérification, obtenu en faisant réagir cette huile avec un alcool afin d'obtenir des esters d'acide gras (EAG). Avec le méthanol et l'éthanol, on obtient, respectivement, des esters méthyliques d'acides gras (EMAG) et des esters éthyliques d'acides gras (EEAG). La lettre "B" suivie par un nombre indique le pourcentage d'EAG contenu dans le gazole. Ainsi, un B99 contient 99% de EAG et 1% de distillats moyens d'origine fossile (source minérale), le B20, 20% de EAG et 80% de distillats moyens d'origine fossile etc.... On distingue donc les gazoles de type B<sub>0</sub> qui ne contiennent pas de composés oxygénés, des gazoles de type B<sub>x</sub> qui contiennent x% (v/v) d'esters d'huiles végétales ou d'acides gras, le plus souvent esters méthyliques (EMHV ou EMAG). Lorsque l'EAG est utilisé seul dans les moteurs, on désigne le carburant par le terme B100.

50 **[0096]** On entend par essence de type E<sub>x</sub> pour moteur par allumage commandé, un carburant essence qui contient x% (v/v) d'oxygénés, généralement de l'éthanol, du bioéthanol et/ou l'éthyl-tertio-butyl-éther (ETBE).

55 **[0097]** La teneur en soufre du carburant liquide est, de préférence, inférieure ou égale à 5000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 500 ppm, et plus préférentiellement inférieure ou égale à 50 ppm, voire même inférieure ou égale à 10 ppm et avantageusement sans soufre.

**[0098]** Avantageusement, le carburant est choisi parmi les carburants tels que ci-décrits ci-dessus à l'exception des carburants comprenant ou constitués par du kérosène ayant typiquement un point initial (PI) de distillation compris entre

150 °C et 180 °C, et un point final (PF) de distillation entre 225 °C et 250 °C. Plus préférentiellement, les carburants pour l'aviation sont exclus de l'invention.

**[0099]** Avantageusement, le carburant comprend au moins 50% en masse d'un gazole, de préférence au moins 70% en masse, plus préférentiellement au moins 90% en masse par rapport à la masse totale de carburant. Encore plus préférentiellement le carburant est constitué par du gazole.

**[0100]** L'invention s'applique plus particulièrement aux gazoles.

**[0101]** Plus spécifiquement, elle concerne les gazoles ne comprenant pas d'alcool.

**[0102]** Plus spécifiquement, elle concerne les gazoles ne comprenant pas d'EMAG ni d'EEAG.

**[0103]** Avantageusement, elle concerne les gazoles B<sub>0</sub>.

**[0104]** L'invention concerne plus particulièrement les carburants contenant de l'eau, en particulier les carburants présentant une teneur en eau d'au moins 50 ppm, préférentiellement au moins 100 ppm, elle est particulièrement remarquable pour le traitement des carburants présentant une teneur en eau d'au moins 150 ppm.

**[0105]** L'invention concerne plus spécifiquement les gazoles contenant de l'eau, en particulier les gazoles présentant une teneur en eau d'au moins 50 ppm, préférentiellement au moins 100 ppm, elle est particulièrement remarquable pour le traitement des gazoles présentant une teneur en eau d'au moins 150 ppm.

**[0106]** Il est entendu que la teneur en eau est évaluée lors de la formulation du carburant avec la composition d'additifs selon l'invention. Il est connu que la teneur massique en eau peut augmenter lors du stockage et du transport du carburant. Ainsi, un carburant à moins de 50 ppm en eau à l'origine peut présenter des problèmes d'apparition de flocons selon ses conditions de transport ou de stockage.

#### Additifs détergents

**[0107]** On entend par additif détergent pour carburant liquide, un additif qui est incorporé à faible quantité dans le carburant liquide et produit un effet sur la propreté dudit moteur comparativement audit carburant liquide non spécialement additivé.

**[0108]** Les additifs détergents pour les carburants destinés aux véhicules équipés d'un moteur à combustion interne sont bien connus et largement décrits dans la littérature. On peut citer notamment : le groupe constitué par les succinimides, les polyétheramines et les sels d'ammonium quaternaire ; par exemple ceux décrits dans les documents US4,171,959 (sels d'ammonium quaternaire et de succinimides) et WO2006135881 (sels d'ammonium quaternaires).

**[0109]** Selon un premier mode de réalisation avantageux, l'additif détergent est choisi parmi les alcénysuccinimides N-substitués. Les alcénysuccinimides N-substitués comportent habituellement une longue chaîne et présentent une variété de structures chimiques, et notamment ils peuvent être choisis parmi un mono-succinimide ou un di-succinimide. Souvent, le groupe alcényle à longue chaîne a une masse moléculaire moyenne en nombre de 350 à 10 000, de préférence de 400 à 7 000, encore plus préférentiellement 500 à 5 000 et encore mieux de 500 à 4 000. Dans un mode de réalisation, le groupe alcényle à longue chaîne est un groupe polyisobutylène, qui a une masse moléculaire moyenne en nombre de 200 à 4000 et de préférence de 800 à 3000, plus préférentiellement de 1000 à 2000. Les additifs dispersants à longue chaîne alcényle N-substitué et leur préparation sont décrits, par exemple, dans les documents US-A-3,361,673, US-3,401,118 et US-4,234,435. Selon un second mode de réalisation avantageux, l'additif détergent est choisi parmi les sels d'ammonium quaternaire tels que décrit dans WO2006135881 et dans dans WO2015124575, en particulier les sels d'ammonium quaternaire de polyisobutylène.

**[0110]** L'additif détergent est incorporé, de préférence, en faible quantité dans le carburant liquide décrit précédemment, la quantité de détergent étant suffisante pour produire un effet détergent tel que décrit ci-dessus et améliorer ainsi la propreté moteur.

**[0111]** La composition de carburant comprend de 1 à 1000 ppm, de préférence de 5 à 400 ppm, d'au moins un détergent.

#### Autres additifs

**[0112]** Outre les détergents décrits ci-dessus, la composition de carburant peut également comprendre un ou plusieurs autres additifs, différents des composés (T1) et (T2) selon l'invention, et choisis par exemple parmi les agents anti-corrosion, les dispersants, les biocides, les réodorants, les additifs procétane, les modificateurs de friction, les additifs de lubrification ou additifs d'onctuosité, les agents d'aide à la combustion (promoteurs catalytiques de combustion et de suie), les agents améliorant le point de trouble, le point d'écoulement, la TLF (« Température limite de filtrabilité »), les agents anti-sédimentation, les agents anti-usure et/ou les agents modifiant la conductivité.

**[0113]** Parmi ces additifs, on peut citer en particulier :

- a) 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 ter-butyle ;

b) Les additifs fluidifiants à froid (CFI en anglais « Cold Flow Improver ») choisis parmi les copolymères d'éthylène et d'ester insaturé, tels que copolymères éthylène/acétate de vinyle (EVA), éthylène/propionate de vinyle (EVP), éthylène/éthanoate de vinyle (EVE), éthylène/méthacrylate de méthyle (EMMA), et éthylène/fumarate d'alkyle décrits, par exemple, dans les documents US3048479, US3627838, US3790359, US3961961 et EP261957 ;

c) les additifs de lubrification ou agents anti-usure, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les acides gras ;

d) les additifs de 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 FR2528051, FR2528051, FR2528423, EP112195, EP172758, EP271385, EP291367 ;

e) les additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid choisis dans le groupe constitué par les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle tels que décrits dans EP573490.

**[0114]** Ces autres additifs sont en général ajoutés en quantité allant de 100 à 1 000 ppm chacun.

#### Composition de carburant

**[0115]** Avantageusement, la composition de carburant additivée comprend :

- de 5 à 1 000 ppm d'un composé (T1) choisi parmi les éthers d'alkyle en C1-C6 et de polyéthylène glycol comprenant deux à six unités éthylène glycol,
- de 5 à 500 ppm d'un composé (T2) choisi parmi les esters d'un ou plusieurs acides alkyl carboxyliques ou alcényl carboxyliques en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub> et d'au moins un polyol en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétérocycles de 5 à 6 atomes, de préférence un ou deux hétérocycles de 4 à 5 atomes de carbone et un atome d'oxygène, et
- de 1 à 1 000 ppm d'un additif détergent.

**[0116]** Encore plus avantageusement, la composition de carburant additivée comprend :

- de 5 à 1 000 ppm d'un composé (T1) choisi parmi les éthers d'alkyle en C1-C6 et de polyéthylène glycol comprenant deux à six unités éthylène glycol,
- de 5 à 500 ppm d'un composé (T2) choisi parmi les esters d'un ou plusieurs acides alkyl carboxyliques ou alcényl carboxyliques en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub> et d'au moins un polyol en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétérocycles de 5 à 6 atomes, de préférence un ou deux hétérocycles de 4 à 5 atomes de carbone et un atome d'oxygène, et
- de 1 à 1 000 ppm d'un additif détergent.

**[0117]** De façon encore plus avantageuse, la composition de carburant additivée comprend :

- de 5 à 1 000 ppm d'un composé (T1) qui est l'éther méthylique de diéthylène glycol,
- de 5 à 500 ppm d'un composé (T2) choisi parmi les esters partiels d'un ou plusieurs acides alkyl carboxyliques ou alcényl carboxyliques en C<sub>12</sub> à C<sub>24</sub> et d'au moins un polyol choisi parmi le sorbitan et l'isosorbide, et
- de 1 à 1 000 ppm d'un additif détergent.

**[0118]** Selon un mode de réalisation encore préféré, la composition de carburant additivée comprend :

- de 5 à 1 000 ppm d'un composé (T1) qui est l'éther méthylique de diéthylène glycol,
- de 5 à 500 ppm d'un composé (T2) choisi parmi les mélanges d'esters partiels d'un ou plusieurs acides alkyl carboxyliques ou alcényl carboxyliques en C<sub>12</sub> à C<sub>24</sub> et de sorbitan, de préférences les mélanges de mono, di et tri-oléate de sorbitan, et
- de 1 à 1 000 ppm d'un additif détergent.

**[0119]** Selon l'invention, la composition de carburant additivée comprend, ou mieux, consiste essentiellement en :

- de 5 à 1 000 ppm, de préférence de 50 à 500 ppm, encore plus préférentiellement de 100 à 300 ppm d'additif (T1),
- de 5 à 500 ppm, de préférence de 25 à 200 ppm, encore plus préférentiellement de 50 à 100 ppm d'additif (T2)
- de 1 à 1 000 ppm, plus préférentiellement de 5 à 200 ppm d'au moins un additif détergent.

## EP 3 529 338 B1

**[0120]** Selon un mode de réalisation préféré, la composition de carburant additivée comprend, ou mieux, consiste essentiellement en :

- de 5 à 1 000 ppm, de préférence de 50 à 500 ppm, encore plus préférentiellement de 100 à 300 ppm d'additif (T1),
- de 5 à 500 ppm, de préférence de 25 à 200 ppm, encore plus préférentiellement de 50 à 100 ppm d'additif (T2)
- de 1 à 1 000 ppm, plus préférentiellement de 5 à 200 ppm d'au moins un additif détergent,
- au moins 50 ppm d'eau, encore plus préférentiellement au moins 100 ppm d'eau, encore mieux, au moins 150 ppm d'eau.

**[0121]** Le ratio massique (T1) : (T2) est de 10 : 1 à 1 : 10, encore préférentiellement de 10 : 1 à 1 : 1.

### Composition d'additifs pour carburant

**[0122]** Selon un mode de réalisation particulier, le mélange des composés (T1) et (T2) est utilisé sous forme d'un concentré d'additifs, éventuellement en association avec au moins un autre additif pour carburant de moteur à combustion interne différent de (T1) et (T2).

**[0123]** Le concentré d'additifs peut, typiquement, comprendre un ou plusieurs autres additifs choisis parmi des additifs détergents ou autres qui ont été décrits ci-dessus.

**[0124]** La composition d'additifs pour carburant peut être utilisée pour formuler une composition de carburant. Elle comprend au moins :

- un composé (T1) choisi parmi les éthers d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de polyéthylène glycol comprenant deux à six unités éthylène glycol, de préférence l'éther méthylique de diéthylène glycol,
- un composé (T2) choisi parmi les esters d'un ou plusieurs acides alkyl carboxyliques ou alcényl carboxyliques en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub>, et d'un polyol choisi parmi le sorbitan et l'isosorbide, pris seuls ou en mélange, et éventuellement,
- un additif détergent,

le ratio massique (T1) : (T2) est de 10 : 1 à 1 : 10.

**[0125]** De préférence, le ou les acides alkyl carboxyliques ou alcényl carboxyliques sont choisis parmi ceux en C<sub>4</sub> à C<sub>36</sub>, encore plus préférentiellement en C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> et avantageusement en C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>.

**[0126]** Avantageusement, le concentré d'additifs comprend au moins :

- un composé (T1) qui est l'éther méthylique de diéthylène glycol,
- un composé (T2) choisi parmi les esters partiels de sorbitan, pris seuls ou en mélange, et éventuellement,
- un additif détergent.

**[0127]** De préférence, l'additif détergent est choisi parmi les succinimides, les polyétheramines et les sels d'ammonium quaternaire, avantageusement parmi ceux comprenant une fonction ammonium quaternaire.

**[0128]** Avantageusement, dans la composition d'additifs, le ratio massique (T1) : (T2) est de 10 : 1 à 1 : 1.

**[0129]** La composition d'additifs est avantageusement mise en oeuvre dans la composition de carburant en une teneur allant de 5 à 5000 ppm, avantageusement de 10 à 1000 ppm, Encore mieux de 20 à 500 ppm.

### Procédé

**[0130]** L'invention a également pour objet un procédé de formulation d'un carburant destiné à un véhicule équipé d'un moteur à combustion interne, comprenant l'additivation d'un carburant avec au moins un additif (T1) choisi parmi : les polyalkylène glycols et les éthers d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> et de polyalkylène glycol, et au moins un composé (T2) choisi parmi les esters de polyols et d'hydrocarbures aliphatiques monocarboxyliques en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub>, de préférence en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub>, saturés ou insaturés, linaires ou ramifiés, cycliques ou acycliques, lesdits esters pouvant être pris seuls ou en mélange.

**[0131]** Les préférences décrites ci-dessus pour les composés (T1) et (T2) s'appliquent également au procédé.

**[0132]** Selon l'invention, le procédé comprend l'additivation de 5 à 1000 ppm, de préférence de 50 à 500 ppm, encore plus préférentiellement de 100 à 300 ppm d'additif (T1), et de 5 à 500 ppm, de préférence de 25 à 200 ppm, encore plus préférentiellement de 50 à 100 ppm d'additif (T2).

**[0133]** De préférence, le procédé de formulation d'un carburant comprend en outre l'additivation avec au moins un additif détergent.

**[0134]** Les préférences décrites ci-dessus pour les additifs détergents s'appliquent également au procédé.

**[0135]** Avantageusement, le procédé comprend l'additivation de :

## EP 3 529 338 B1

- 5 à 1 000 ppm, de préférence de 50 à 500 ppm, encore plus préférentiellement de 100 à 300 ppm d'additif (T1),
- 5 à 500 ppm, de préférence de 25 à 200 ppm, encore plus préférentiellement de 50 à 100 ppm d'additif (T2)
- 1 à 1 000 ppm, plus préférentiellement de 5 à 200 ppm d'au moins un additif détergent.

5 **[0136]** Le procédé de l'invention est avantageusement mis en oeuvre pour prévenir, éviter, retarder, la formation de cristaux ou de flocons de glace dans un carburant d'un véhicule équipé d'un moteur à combustion interne, ce procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- 10 - la préparation d'une composition de carburant par additivation d'un carburant avec au moins un additif (T1) et au moins un additif (T2) tels que décrits ci-dessus.

**[0137]** Ce procédé permet d'éviter la formation de glace dans les carburants, en particulier dans les gazoles, à une température inférieure ou égale à -15°C, et de préférence à une température inférieure ou égale à -25°C.

15 **[0138]** Ce procédé concerne plus particulièrement les carburants comprenant au moins 50 ppm d'eau, encore plus préférentiellement au moins 100 ppm d'eau, encore mieux, au moins 150 ppm d'eau.

**[0139]** Ce procédé est particulièrement utile dans les pays comme la Russie où le contrôle de la qualité des carburants est limitée, la présence d'eau fréquente, et où les températures descendent en dessous de zéro pendant des périodes prolongées, de plusieurs semaines à plusieurs mois.

20 **[0140]** L'invention concerne encore l'utilisation d'au moins un additif (T1) et au moins un additif (T2) tels que décrits ci-dessus, pour éviter la formation de glace dans les carburants, en particulier dans les gazoles, à une température inférieure ou égale à - 15°C, et de préférence à une température inférieure ou égale à -25°C

**[0141]** Des méthodes d'évaluation des propriétés détergente des carburants ont largement été décrites dans la littérature et relèvent des connaissances générales de l'homme du métier. On citera, à titre d'exemple non limitatif, les essais normalisés ou reconnus par la profession ou les méthodes suivantes décrites dans la littérature :

25 Pour les moteurs à combustion interne Diesel à injection directe :

- 30 - la méthode DW10, méthode d'essai moteur normée CEC F-98-08, pour mesurer de la perte de puissance des moteurs Diesel à injection directe
- la méthode XUD9, méthode d'essai moteur normée CEC F-23-1-01 Issue 5, pour mesurer la restriction de flux de carburant émise par l'injecteur
- la méthode décrite par la demanderesse dans la demande WO2014/029770 page 17 à 20, pour l'évaluation des dépôts lacquering (IDID), cette méthode étant citée à titre d'exemple et/ou incorporée par référence à la présente demande.

35 **[0142]** Pour les moteurs par allumage commandé à injection indirecte :

- la méthode Mercedes Benz M102E, méthode d'essai normée CEC F-05-A-93, et
- la méthode Mercedes Benz M111, méthode d'essai normée CEC F-20-A-98.

40 **[0143]** Ces méthodes permettent de mesurer les dépôts sur les soupapes d'admission (IVD), les tests étant généralement réalisés sur une essence Eurosuper répondant à la norme EN228.

**[0144]** Pour les moteurs par allumage commandé à injection directe :

- 45 - la méthode décrite par la demanderesse dans l'article « Evaluating Injector Fouling in Direct Injection Spark Ignition Engines », Mathieu Arondel, Philippe China, Julien Gueit ; Conventional and future energy for automobiles ; 10th international colloquium ; January 20-22, 2015, p.375-386 (Technische Akademie Esslingen par Techn. Akad. Esslingen, Ostfildern), pour l'évaluation des dépôts de type coking sur l'injecteur, cette méthode étant citée à titre d'exemple et/ou incorporée par référence à la présente demande.
- 50 - la méthode décrite dans le document US20130104826, pour l'évaluation des dépôts de type coking sur l'injecteur, cette méthode étant citée à titre d'exemple et/ou incorporée par référence à la présente demande.

**[0145]** La détermination de la quantité de détergent à ajouter à la composition de carburant pour atteindre la spécification sera réalisée typiquement par comparaison avec la composition de carburant mais sans le détergent, la spécification donnée relative à la détergence pouvant par exemple être une valeur cible de perte de puissance selon la méthode DW10 ou une valeur de restriction de flux selon méthode XLTD9 mentionnée ci-dessus.

**[0146]** La quantité de détergent peut, également, varier en fonction de la nature et l'origine du carburant, en particulier en fonction du taux de composés à substituants n-alkyle, iso-alkyle ou n-alcényle. Ainsi, la nature et l'origine du carburant peuvent également être un facteur à prendre en compte.

## EP 3 529 338 B1

**[0147]** Le procédé de maintien de la propreté et/ou de nettoyage peut également comprendre une étape supplémentaire de vérification de la cible atteinte et/ou d'ajustement du taux d'additivation avec le ou les additifs détergents.

### Partie expérimentale :

5

#### 1- Matériel et méthode :

##### A- Matières premières :

10 **[0148]**

Carburant : les additifs ont été testés sur un carburant Diesel GO dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau 1 ci-dessous.

Détergent :

15 - un polyisobutylène succinimide commercialisé par TOTAL sous le nom TOTAL PIBSI.

Emulsionnant non-ionique :

20 - un mélange d'esters de sorbitan comprenant majoritairement du trioléate de sorbitan commercialisé par la société Oleon sous la marque Radiesurf 7348<sup>®</sup>

Solvant : On a utilisé un solvant aromatique commercialisé sous le nom Solvarex 10<sup>®</sup>

25 Agent anti-glace :

- l'éther méthylique de diéthylène glycol commercialisé par la société Nyco Defence sous la marque Nycosol 13<sup>®</sup>, ou  
- l'éthyl 2-hexanol 99,6% (EHA) commercialisé par la société Sigma Aldrich

Tableau 1 : Caractéristiques du Diesel GO évaluées suivant la Norme DT-W-K5 moins 32 selon GOST R 55475-2013

30

	GO Gazole hiver	Unité
Température Limite de Filtrabilité	<-32	°C
Point de trouble	<-22	°C
35 Polyaromatiques	< 8.0	%w
Point éclair	> 40	°C
Masse volumique à 15 °C	800 - 855	kg/m <sup>3</sup>
Pouvoir lubrifiant	< 460	µm
40 Indice de cétane	>48.0	Pt
Teneur en Soufre	<10	Mg/kg
Teneur en EMVH	///	%vol
45 Teneur en eau	43	Mg/kg
Distillation		
E180 180°C	< 10	%vol.
E250 250°C		%vol.
E350 350°C		%vol.
50 T95 95%	< 360	°C

##### B- Méthode de caractérisation :

55 - Test visuel sur l'apparition de cristaux avec caractérisation de forme et de nombre :

**[0149]** On laisse la composition de carburant à -15°C pendant 12h puis à -25°C pendant 12h supplémentaires. Ensuite,

## EP 3 529 338 B1

on évalue la quantité de cristaux et leur taille à chaque palier de température après une légère agitation manuelle du flacon (l'utilisation d'un barreau d'agitation en fond de flacon peut être utile). Les notations sont explicitées dans le tableau 2 ci-dessous.

5

Tableau 2 : critères d'évaluation des cristaux de glace par test visuel

10

	Note	Signification
Quantité de cristaux	1	Un seul
	2	Rare
	3	beaucoup
Taille des cristaux	a	Petit
	b	Moyen
	c	Grand

15

- Test Moteur XUD9 - Evaluation des propriétés détergentes :

20

**[0150]** Les essais sont réalisés sur un moteur Peugeot de type XUD9 (1,9L de cylindrée) selon le test normalisé CEC F23-01.

**[0151]** Le carburant utilisé est le carburant de référence CEC DF79.

**[0152]** Le test consiste à mesurer la perte de débit des injecteurs après 10h de fonctionnement moteur avec le carburant à tester.

25

**[0153]** Des injecteurs totalement encrassés conduisent selon ce test à une perte de débit mesurée de 100% tandis que des injecteurs propres (ou neufs) conduisent à une perte de débit mesurée de 0%.

### 2- Test visuel sur l'apparition de cristaux dans différentes compositions de carburant :

30

A- Compositions :

**[0154]** On a utilisé une composition d'additif détergent A1 et une composition d'additif détergent A2 commerciales dont les caractéristiques sont rapportées dans le tableau 3 ci-dessous. Les teneurs sont données en % massique de produit commercial rapporté au poids total de la composition.

35

Tableau 3 : Formulation des compositions d'additif détergent

40

	Nom commercial	A1	A2
Additif détergent	TOTAL PIBSI (*)	64,6	100
Solvant	Solvarex 10 <sup>®</sup>	35,4	-
(*) matière active à 50% massique dans un solvant			

45

**[0155]** La composition d'additif détergent A1 a été utilisée pour formuler les compositions de carburant C1 à C3 détaillées dans le tableau 4 ci-dessous, à partir du carburant Diesel GO, la composition C0 est le témoin. Les teneurs sont données en ppm massiques. Les exemples C1 et C2 sont comparatifs, l'exemple C3 est selon l'invention.

Tableau 4 : formulation des carburants additivés C0, C1, C2 et C3

50

Composition de carburant		C0	C1	C2	C3
Carburant	Teneur en Eau	150	150	150	150
Composition d'additif détergent	A1	-	302	302	302
Agent anti-glace	Nycosol 13 <sup>®</sup>	-	-	-	200
	EHA	-	-	200	-
Emulsionnant non-ionique	Radiasurf 7348 <sup>®</sup>	-	-	65	65

55

## EP 3 529 338 B1

**[0156]** La composition d'additif détergent A2 a été utilisée pour formuler les compositions de carburant C1' à C4' détaillées dans le tableau 5 ci-dessous, à partir du carburant Diesel GO, la composition C0' est le témoin. Les teneurs sont données en ppm massiques. Les exemples C1', C2' et C4' sont comparatifs, l'exemple C3' est selon l'invention.

5

Tableau 5 : formulation des carburants additivés C0', C1', C2', C3' et C4'

Composition de carburant		C0'	C1'	C2'	C3'	C4'
Carburant	Teneur en Eau	180	180	180	180	180
Composition d'additif détergent	A2	-	60	60	60	60
Agent anti-glace	Nycosol 13 <sup>®</sup>	-	-	-	25	85
Emulsionnant non-ionique	Radiasurf 7348 <sup>®</sup>	-	-	85	60	0

10

15

B- Résultats :

\* Compositions C0 à C3

**[0157]** Les résultats des tests réalisés sur les compositions C0 à C3 sont rapportés dans le tableau 6 ci-dessous.

20

Tableau 6 : résultats des tests visuels sur les compositions C0 à C3

	Test à -15°C pendant 12h	Test à -25°C pendant 12h
C0	2a/1b	2a/1b
C1	2a/1b	1a/2b
C2	1a	1a/2b/1c
C3	1a	1a/1b

25

30

**[0158]** On constate que la composition C1 qui comprend seulement l'additif détergent, forme des cristaux de glace lorsqu'elle est exposée au froid. En particulier, à -25°C, la présence de l'additif détergent favorise la formation de cristaux de glace comparativement au gazole vierge C0.

**[0159]** On constate que la composition C2 n'est pas efficace à -25°C.

35

**[0160]** Seule la composition C3 selon l'invention remédie au problème de formation des cristaux de glace à -15°C et -25°C.

\* Compositions C0' à C4'

40

**[0161]** Les résultats des tests réalisés sur les compositions C0' à C4' sont rapportés dans le tableau 7 ci-dessous.

Tableau 7 : résultats des tests visuels sur les compositions C0' à C4'

	Test à -15°C pendant 12h	Test à -25°C pendant 12h
C0'	1a/1b	2a/1b
C1'	2a/1b	2a/2b
C2'	1a/1b	2a/1b/1c
C3'	1a/1b	2a/1b
C4'	1a/1b	2a/3b/1c

45

50

**[0162]** On constate que la composition C1' qui comprend seulement l'additif détergent, forme des cristaux de glace lorsqu'elle est exposée au froid. En particulier, à -25°C, la présence de l'additif détergent favorise la formation de cristaux de glace comparativement au gazole vierge C0'.

55

**[0163]** On constate que les compositions C2' et C4' ne sont pas efficaces à -25°C.

**[0164]** Seule la composition C3' selon l'invention remédie au problème de formation de cristaux de glace à -15°C et -25°C.

**3- Tests moteur XUD9 (CEC F23-01) :**A- Compositions de carburant

5 **[0165]** Les compositions C0", C1" et C3" répertoriées dans le tableau 8 ci-dessous ont été testées selon le protocole décrit précédemment (1- B-).

Tableau 8 : formulation des carburants additivés C0", C1" et C3"

Composition de carburant		C0"	C1"	C3"
Base carburant		CEC DF79	CEC DF79	CEC DF79
Composition d'additif détergent	A2	-	60	60
Agent anti-glace	Nycosol 13 <sup>®</sup>	-	-	25
Emulsionnant non-ionique	Radiasurf 7348 <sup>®</sup>	-	-	60

B- Résultats

20 **[0166]** Les résultats des tests moteur réalisés sur les compositions C0", C1" et C3" sont donnés dans le tableau 9 suivant :

Tableau 9 : Résultats de perte de débit

Composition de carburant	C0"	C1"	C3"
Perte de débit injecteurs (%) à 0,1mm de levée d'aiguille	75,4%*	42,8%	42,9%
* moyenne de 2 essais : 75,7% et 75,0%.			

30 **[0167]** Les compositions de carburant C1" et C3" permettent d'améliorer les propriétés du carburant en diminuant l'encrassement des injecteurs.

**[0168]** Cependant, seule la composition C3" selon l'invention permet de maintenir le moteur propre tout en minimisant la formation de cristaux de glace à basse température dans le gazole contenant de l'eau.

35 **[0169]** La composition d'additifs et les compositions de carburant selon l'invention sont particulièrement efficaces dans la mesure où elles résolvent le problème d'apparition de cristaux de glace à basse température tout en évitant la dégradation des autres propriétés du carburant telles que par exemple les propriétés anticorrosion ou propreté moteur.

**Revendications**

40 1. Composition de carburant qui comprend au moins :

- un carburant issu d'une ou de plusieurs sources choisies parmi le groupe consistant en les sources minérales, animales, végétales et synthétiques,
- 45 - de 5 à 1000 ppm d'un composé (T1) choisi parmi : les polyalkylène glycols, les éthers d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> et de polyalkylène glycol, et leurs mélanges,
- de 5 à 500 ppm d'un composé (T2) choisi parmi les esters de polyols et d'hydrocarbures aliphatiques mono-carboxyliques en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub>, de préférence en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub>, saturés ou insaturés, linaires ou ramifiés, cycliques ou acycliques, lesdits esters pouvant être pris seuls ou en mélange,
- 50 - de 1 à 1000 ppm d'au moins un additif détergent,

dans laquelle le ratio massique (T1) : (T2) est de 10 : 1 à 1 : 10.

55 2. Composition de carburant selon la revendication 1, dans laquelle le carburant comprend au moins 50% en masse d'un gazole, de préférence au moins 70% en masse, plus préférentiellement au moins 90% en masse, par rapport à la masse totale de carburant, encore plus préférentiellement le carburant est constitué par du gazole.

3. Composition de carburant selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le carburant com-

prend au moins 50 ppm d'eau, de préférence au moins 100 ppm, encore plus préférentiellement au moins 150 ppm.

4. Composition de carburant selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le composé (T1) est choisi parmi les polyéthylène glycols, les éthers d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> et de polyéthylène glycol et leurs mélanges, de préférence les éthers d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de polyéthylène glycol comprenant deux à six unités éthylène glycol, plus préférentiellement l'éther méthylique de diéthylène glycol.
5. Composition de carburant selon la revendication 1, dans laquelle le composé (T2) est obtenu par estérification entre :
- un ou plusieurs acides alkyl carboxyliques ou alcényl carboxyliques en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub>, de préférence en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub>, comprenant éventuellement une ou plusieurs liaisons éthyléniques ; et
  - un polyol en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique comprenant éventuellement un ou plusieurs hétérocycles de 5 à 6 atomes, de préférence un ou deux hétérocycles de 4 à 5 atomes de carbone, et un atome d'oxygène.
6. Composition de carburant selon la revendication 5, dans laquelle les acides alkyl carboxyliques et alcényl carboxyliques sont choisis parmi le groupe constitué par les acides stéarique, isostéarique, linoléique, oléique, linoléique, béhénique, arachidonique, ricinoléique, palmitique, myristique, laurique, caprique, pris seuls ou en mélange, et le polyol est choisi parmi le groupe consistant en l'érythritol, le xylitol, l'arabitol, le ribitol, le sorbitol, le maltitol, l'isomaltitol, le lactitol, le volemitol, le mannitol, le pentaérythritol, le 2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol, le 1,1,1-tri(hydroxyméthyl)éthane, le triméthylolpropane, le sorbitan, l'isosorbide, et les glucides comme le saccharose, le fructose, le maltose, et le glucose.
7. Composition de carburant selon la revendication 6, dans laquelle le composé (T2) est choisi parmi les esters de sorbitan et les esters d'isosorbide, de préférence parmi les mono-, di- et tri-esters de sorbitan et les mono- et di-esters d'isosorbide, pris seuls ou en mélange, ou parmi les mélanges d'esters partiels de sorbitan, de préférences les mélanges de mono, di et tri-oléate de sorbitan.
8. Composition de carburant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le composé (T2) est choisi parmi les monoester(s) et les diester(s) de polyglycérols ayant de 2 à 10 motifs glycérol par molécule, de préférence de 2 à 5 motifs glycérol par molécule, et leurs mélanges.
9. Composition de carburant selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'additif détergent est choisi parmi les succinimides, les polyétheramines et les sels d'ammonium quaternaire, plus préférentiellement les polyisobutylène succinimides et les polyisobutylènes fonctionnalisés par un groupement ammonium quaternaire.
10. Composition de carburant selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant :
- de 50 à 500 ppm, encore plus préférentiellement de 100 à 300 ppm d'additif (T1),
  - de 25 à 200 ppm, encore plus préférentiellement de 50 à 100 ppm d'additif (T2).
11. Composition de carburant selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ratio massique (T1) : (T2) est de 10 : 1 à 1 : 1.
12. Composition d'additifs pour carburant destiné à un véhicule équipé d'un moteur à combustion interne, cette composition étant utilisable pour formuler une composition de carburant selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 et qui comprend au moins :
- un composé (T1) choisi parmi les éthers d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de polyéthylène glycol comprenant deux à six unités éthylène glycol, de préférence l'éther méthylique de diéthylène glycol,
  - un composé (T2) choisi parmi les esters d'un ou plusieurs acides alkyl carboxyliques ou alcényl carboxyliques en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub>, de préférence en C<sub>4</sub> à C<sub>36</sub>, et d'un polyol choisi parmi le sorbitan et l'isosorbide, pris seuls ou en mélange, et éventuellement,
  - un additif détergent, de préférence un additif détergent comprenant une fonction ammonium quaternaire,
- dans laquelle le ratio massique (T1) : (T2) est de 10 : 1 à 1 : 10.
13. Composition d'additifs selon la revendication 12 qui comprend au moins :

- un composé (T1) qui est l'éther méthylique de diéthylène glycol,
- un composé (T2) choisi parmi les esters partiels de sorbitan, pris seuls ou en mélange, et éventuellement,
- un additif détergent, de préférence un additif détergent comprenant une fonction ammonium quaternaire.

5 14. Utilisation d'une composition d'additifs dans un carburant destiné à un véhicule équipé d'un moteur à combustion interne, pour prévenir, éviter ou retarder la formation de cristaux ou de flocons de glace dans ledit carburant, dans laquelle la composition d'additifs comprend :

- 10
- au moins un additif (T1) choisi parmi : les polyalkylène glycols et les éthers d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> et de polyalkylène glycol, et
  - au moins un composé (T2) choisi parmi les esters de polyols et d'hydrocarbures aliphatiques monocarboxyliques en C<sub>1</sub> à C<sub>36</sub>, de préférence en C<sub>4</sub> à C<sub>30</sub>, saturés ou insaturés, linaires ou ramifiés, cycliques ou acycliques, lesdits esters pouvant être pris seuls ou en mélange,
  - un additif détergent,
- 15

où la quantité d' additif (T 1) dans le carburant est de 5 à 1000 ppm, la quantité d' additif (T2) dans le carburant est de 5 à 500 ppm et la quantité d'additif détergent dans le carburant est de 1 à 1000 ppm et le ratio massique (T1) : (T2) est de 10 : 1 à 1 : 10.

20 15. Utilisation selon la revendication 14, dans laquelle le carburant comprend au moins 50 ppm d'eau, encore plus préférentiellement au moins 100 ppm d'eau, encore mieux, au moins 150 ppm d'eau.

### 25 Patentansprüche

1. Kraftstoffzusammensetzung, die zumindest Folgendes umfasst:

- 30
- einen Kraftstoff aus einer oder mehreren Quellen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus mineralischen, tierischen, pflanzlichen und synthetischen Quellen,
  - 5 bis 1000 ppm einer Verbindung (T1), die aus: Polyalkylenglycolen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylethern und Polyalkylenglycol und Mischungen davon ausgewählt ist,
  - 5 bis 500 ppm einer Verbindung (T2), die aus Estern von Polyolen und gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, cyclischen oder acyclischen aliphatischen C<sub>1</sub>- bis C<sub>36</sub>-, vorzugsweise C<sub>4</sub>- bis C<sub>30</sub>-Monocarboxylkohlenwasserstoffen ausgewählt ist, wobei die Ester allein oder als Mischung verwendet werden können,
  - 1 bis 1000 ppm mindestens eines Detergensadditivs,
- 35

wobei das Gewichtsverhältnis (T1):(T2) von 10:1 bis 1:10 beträgt.

40 2. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Kraftstoff mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% eines Diesekraftstoffs, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kraftstoffs, umfasst, wobei der Kraftstoff noch mehr bevorzugt aus Diesekraftstoff besteht.

45 3. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kraftstoff mindestens 50 ppm, vorzugsweise mindestens 100 ppm, noch mehr bevorzugt mindestens 150 ppm Wasser umfasst.

50 4. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Verbindung (T1) aus Polyethylenglycolen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylethern und Polyethylenglycol und Mischungen davon, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylethern und einem zwei bis sechs Ethylenglycol-Einheiten umfassenden Polyethylenglycol, noch mehr bevorzugt Diethylenglycolmethylether, ausgewählt ist.

55 5. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei Verbindung (T2) durch eine Veresterung von Folgendem erhalten wird:

- einer oder mehreren C<sub>1</sub>- bis C<sub>36</sub>-, vorzugsweise C<sub>4</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylcarbonsäuren oder Alkenylcarbonsäuren, die gegebenenfalls eine oder mehrere ethylenische Bindungen umfassen; und
- einem linearen oder verzweigten, cyclischen oder acyclischen C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Polyol, das gegebenenfalls ein oder mehrere Heterocyclen mit 5 bis 6 Atomen, vorzugsweise ein oder zwei Heterocyclen mit 4 bis 5 Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom, umfasst.

## EP 3 529 338 B1

- 5 6. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 5, wobei die Alkylcarbonsäuren und Alkenylcarbonsäuren aus der Gruppe bestehend aus Stearinsäure, Isostearinsäure, Linolensäure, Ölsäure, Linolsäure, Behensäure, Arachidonsäure, Rizinolsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure, allein oder als Mischung, ausgewählt sind und das Polyol aus der Gruppe bestehend aus Erythrit, Xylit, Arabit, Ribit, Sorbit, Maltit, Isomalt, Lactit, Volemit, Mannit, Pentaerythrit, 2-Hydroxymethyl-1,3-propanediol, 1,1,1-Tri(hydroxymethyl)ethan, Trimethylolpropan, Sorbitan, Isosorbid und Kohlenhydraten wie Saccharose, Fructose, Maltose und Glucose ausgewählt ist.
- 10 7. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 6, wobei Verbindung (T2) aus Sorbitanestern und Isosorbidestern, vorzugsweise aus Sorbitanmono-, -di- und -triestern und Isosorbidmono- und -diestern, allein oder als Mischung, oder aus Mischungen von Sorbitanpartialestern, vorzugsweise Mischungen von Sorbitanmono-, -di- und -trioleat, ausgewählt ist.
- 15 8. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei Verbindung (T2) aus Polyglycerinmonoester(n) und -diester(n) mit 2 bis 10 Glycerineinheiten pro Molekül, vorzugsweise 2 bis 5 Glycerineinheiten pro Molekül, und Mischungen davon ausgewählt ist.
- 20 9. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Detergensadditiv aus Succinimiden, Polyetheraminen und quaternären Ammoniumsalzen, noch mehr bevorzugt aus Polyisobutylene-Succinimiden und durch eine quaternäre Ammoniumgruppe funktionalisierten Polyisobutylene, ausgewählt ist.
- 25 10. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die Folgendes umfasst:
- 50 bis 500 ppm, noch mehr bevorzugt 100 bis 300 ppm Additiv (T1),
  - 25 bis 200 ppm, noch mehr bevorzugt 50 bis 100 ppm Additiv (T2).
- 30 11. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis (T1):(T2) von 10:1 bis 1:1 beträgt.
- 35 12. Kraftstoffadditivzusammensetzung, die für ein mit einem Verbrennungsmotor ausgestattetes Fahrzeug vorgesehen ist, wobei diese Zusammensetzung zur Formulierung einer Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 verwendbar ist, und die zumindest Folgendes umfasst:
- eine Verbindung (T1), die aus C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylethern und einem zwei bis sechs Ethylenglycol-Einheiten umfassenden Polyethylenglycol, vorzugsweise Diethylenglycolmethylether, ausgewählt ist,
  - eine Verbindung (T2), die aus Estern einer oder mehrerer C<sub>1</sub>- bis C<sub>36</sub>-, vorzugsweise C<sub>4</sub>- bis C<sub>36</sub>-Alkylcarbonsäuren oder Alkenylcarbonsäuren und einem aus Sorbitan und Isosorbid ausgewählten Polyol, allein oder als Mischung, ausgewählt ist, und gegebenenfalls
  - ein Detergensadditiv, vorzugsweise ein Detergensadditiv, das eine quaternäre Ammoniumfunktion umfasst,
- 40 wobei das Gewichtsverhältnis (T1):(T2) von 10:1 bis 1:10 beträgt.
- 45 13. Additivzusammensetzung nach Anspruch 12, die zumindest Folgendes umfasst:
- eine Verbindung (T1), bei der es sich um Diethylenglycolmethylether handelt,
  - eine Verbindung (T2), die aus Sorbitanpartialestern, allein oder als Mischung, ausgewählt ist, und gegebenenfalls
  - ein Detergensadditiv, vorzugsweise ein Detergensadditiv, das eine quaternäre Ammoniumfunktion umfasst.
- 50 14. Verwendung einer Additivzusammensetzung in einem Kraftstoff, der für ein mit einem Verbrennungsmotor ausgestattetes Fahrzeug vorgesehen ist, um der Bildung von Eiskristallen oder -flocken im Kraftstoff vorzubeugen, sie zu vermeiden oder zu verzögern, wobei die Additivzusammensetzung Folgendes umfasst:
- mindestens ein Additiv (T1), das aus: Polyalkylenglycolen, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylethern und Polyalkylenglycol ausgewählt ist, und
  - mindestens eine Verbindung (T2), die aus Estern von Polyolen und gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten, cyclischen oder acyclischen aliphatischen C<sub>1</sub>- bis C<sub>36</sub>-, vorzugsweise C<sub>4</sub>- bis C<sub>30</sub>-Monocarboxylkohlenwasserstoffen ausgewählt ist, wobei die Ester allein oder als Mischung verwendet werden können,
  - ein Detergensadditiv,
- 55

wobei die Menge an Additiv (T1) im Kraftstoff 5 bis 1000 ppm beträgt, die Menge an Additiv (T2) im Kraftstoff 5 bis 500 ppm beträgt und die Menge an Detergensadditiv im Kraftstoff 1 bis 1000 ppm beträgt und wobei das Gewichtsverhältnis (T1):(T2) von 10:1 bis 1:10 beträgt.

- 5 15. Verwendung nach Anspruch 14, wobei der Kraftstoff mindestens 50 ppm, noch mehr bevorzugt mindestens 100 ppm Wasser, besser noch mindestens 150 ppm Wasser umfasst.

10 **Claims**

1. A fuel composition which comprises at least:

- 15 - a fuel derived from one or more sources selected from the group consisting of mineral, animal, vegetable and synthetic sources,  
 - from 5 to 1000 ppm of a compound (T1) selected from: polyalkylene glycols, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl ethers of polyalkylene glycol, and mixtures thereof,  
 - from 5 to 500 ppm of a compound (T2) selected from polyol esters of saturated or unsaturated, linear or branched, cyclic or acyclic C<sub>1</sub> to C<sub>36</sub>, preferably C<sub>4</sub> to C<sub>30</sub> monocarboxylic aliphatic hydrocarbons, it being possible for said esters to be taken alone or as a mixture,  
 20 - from 1 to 1000 ppm of at least a detergent additive,

wherein the (T1):(T2) weight ratio is from 10:1 to 1:10.

- 25 2. The fuel composition as claimed in claim 1, wherein the fuel comprises at least 50% by weight of a diesel fuel, preferably at least 70% by weight, more preferentially at least 90% by weight, relative to the total weight of fuel, more preferentially still the fuel consists of diesel fuel.
- 30 3. The fuel composition as claimed in either one of the preceding claims, wherein the fuel comprises at least 50 ppm of water, preferably at least 100 ppm, more preferentially still at least 150 ppm.
4. The fuel composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the compound (T1) is selected from polyethylene glycols, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl ethers of polyethylene glycol, and mixtures thereof, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl ethers of polyethylene glycol comprising two to six ethylene glycol units, preferably diethylene glycol methyl ether.
- 35 5. The fuel composition as claimed in claim 1, wherein the compound (T2) is obtained by esterification between:
- one or more C<sub>1</sub> to C<sub>36</sub>, preferably C<sub>4</sub> to C<sub>30</sub> alkylcarboxylic or alkenylcarboxylic acids, optionally comprising one or more ethylenic bonds; and  
 - a linear or branched, cyclic or acyclic C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> polyol optionally comprising one or more heterocycles with 5 to 6 atoms, preferably one or two heterocycles with 4 to 5 carbon atoms and an oxygen atom.
- 40 6. The fuel composition as claimed in claim 5, wherein the alkylcarboxylic and alkenylcarboxylic acids are selected from the group consisting of stearic, isostearic, linolenic, oleic, linoleic, behenic, arachidonic, ricinoleic, palmitic, myristic, lauric, capric acids, taken alone or as a mixture, and the polyol is selected from the group consisting of erythritol, xylitol, arabitol, ribitol, sorbitol, maltitol, isomaltitol, lactitol, volemitol, mannitol, pentaerythritol, 2-hydroxymethyl-1,3-propanediol, 1,1,1-tri(hydroxymethyl)ethane, trimethylolpropane, sorbitan, isosorbide, and carbohydrates such as saccharose, fructose, maltose and glucose.
- 45 7. The fuel composition as claimed in claim 6, wherein the compound (T2) is selected from sorbitan esters and isosorbide esters, preferably from sorbitan monoesters, diesters and triesters and isosorbide monoesters and diesters, taken alone or as a mixture or from mixtures of sorbitan partial esters, preferably mixtures of sorbitan monooleate, dioleate and trioleate.
- 50 8. The fuel composition as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the compound (T2) is selected from monoester(s) and diester(s) of polyglycerols having from 2 to 10 glycerol units per molecule, preferably from 2 to 5 glycerol units per molecule, and mixtures thereof.
- 55 9. The fuel composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the detergent additive is selected from

succinimides, polyetheramines and quaternary ammonium salts, more preferably polyisobutylene succinimides and polyisobutylenes functionalized by a quaternary ammonium group.

5 10. The fuel composition as claimed in any one of the preceding claims, comprising:

- from 50 to 500 ppm, more preferentially still from 100 to 300 ppm of additive (T1),
- from 25 to 200 ppm, more preferentially still from 50 to 100 ppm of additive (T2).

10 11. The fuel composition as claimed in any one of the preceding claims, wherein the (T1):(T2) weight ratio is from 10:1 to 1:1.

12. A composition of fuel additives that is intended for a vehicle equipped with an internal combustion engine, this composition being able to be used to formulate a fuel composition as claimed in any one of claims 1 to 20 and which comprises at least:

- a compound (T1) selected from C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl ethers of polyethylene glycol comprising two to six ethylene glycol units, preferably diethylene glycol methyl ether,
- a compound (T2) selected from esters of one or more C<sub>1</sub> to C<sub>36</sub>, preferably C<sub>4</sub> to C<sub>36</sub> alkylcarboxylic or alkenylcarboxylic acids and of a polyol selected from sorbitan and isosorbide, taken alone or as a mixture, and optionally,
- a detergent additive, preferably a detergent additive comprising a quaternary ammonium function,

wherein the (T1):(T2) weight ratio is from 10:1 to 1:10.

25 13. The composition of additives as claimed in claim 12 which comprises at least:

- a compound (T1) which is diethylene glycol methyl ether,
- a compound (T2) selected from sorbitan partial esters, taken alone or as a mixture, and optionally,
- a detergent additive, preferably a detergent additive comprising a quaternary ammonium function.

30 14. The use of a composition of additives in a fuel intended for a vehicle equipped with an internal combustion engine, to prevent, avoid or delay the formation of ice crystals or flakes in said fuel, wherein the composition of additives comprises:

- at least one additive (T1) selected from: polyalkylene glycols and C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl ethers of polyalkylene glycol, and
- at least one compound (T2) selected from esters of polyols and aliphatic monocarboxylic hydrocarbons with C<sub>1</sub> to C<sub>36</sub>, preferably with C<sub>4</sub> to C<sub>30</sub>, saturated or unsaturated, linear or branched, cyclic or acyclic, said esters being able to be taken alone or in mixture,
- a detergent additive, preferably a detergent additive comprising a quaternary ammonium function,

where the amount of additive (T1) in the fuel is 5 to 1000 ppm, the amount of additive (T2) in the fuel is 5 to 500 ppm and the amount of detergent additive in the fuel is from 1 to 1000 ppm and the weight ratio (T1) : (T2) is from 10 : 1 to 1 : 10.

45 15. The use as claimed in claim 14, wherein the fuel comprises at least 50 ppm of water, more preferentially still at least 100 ppm of water, better still at least 150 ppm of water.

## 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

- GB 2071140 A [0010]
- US 4661120 A [0011]
- US 2952969 A [0012]
- US 3717446 A [0013]
- WO 2013120985 A [0082]
- US 4171959 A [0108]
- WO 2006135881 A [0108] [0109]
- US 3361673 A [0109]
- US 3401118 A [0109]
- US 4234435 A [0109]
- WO 2015124575 A [0109]
- US 3048479 A [0113]
- US 3627838 A [0113]
- US 3790359 A [0113]
- US 3961961 A [0113]
- EP 261957 A [0113]
- FR 2528051 [0113]
- FR 2528423 [0113]
- EP 112195 A [0113]
- EP 172758 A [0113]
- EP 271385 A [0113]
- EP 291367 A [0113]
- EP 573490 A [0113]
- WO 2014029770 A [0141]
- US 20130104826 A [0144]

### Littérature non-brevet citée dans la description

- Evaluating Injector Fouling in Direct Injection Spark Ignition Engines. **MATHIEU ARONDEL ; PHILIPPE CHINA ; JULIEN GUEIT**. Conventional and future energy for automobiles ; 10th international colloquium. Technische Akademie Esslingen par Techn. Akad. Esslingen, 20 Janvier 2015, 375-386 [0144]