

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 826 765 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
04.03.1998 Bulletin 1998/10

(51) Int Cl.⁶: **C11C 3/04, C10L 1/18**

(21) Numéro de dépôt: **97401983.8**

(22) Date de dépôt: **25.08.1997**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV RO SI

(30) Priorité: **27.08.1996 FR 9610543**

(71) Demandeur: **Institut Français du Pétrole
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:

- **Hillion, Gérard
95220 Herblay (FR)**
- **Marchand, Pierre
69002 Lyon (FR)**
- **Montagne, Xavier
75015 Paris (FR)**

(54) Compositions d'additifs améliorant le pouvoir lubrifiant des carburants et carburants les contenant

(57) On décrit de compositions d'additifs qui, ajoutées à diverses coupes pétrolières raffinées, telles que des distillats moyens de pétrole, en améliorent le pouvoir lubrifiant.

Ces compositions comprennent au moins un ester partiel formé entre au moins un polyol et au moins un

acide monocarboxylique aliphatique de 4 à 24 atomes de carbone, ledit ester partiel consistant le plus souvent en au moins un mono ou un diglycéride.

On décrit également les compositions de distillats moyens de pétrole contenant ces additifs, par exemple à une teneur de 20 à 2000 ppm et de préférence de 75 à 200 ppm en masse.

Description

La présente invention concerne des compositions d'additifs qui, ajoutées à diverses coupes pétrolières raffinées, en améliorent le pouvoir lubrifiant.

5 Ces coupes constituent ce que l'on désigne habituellement sous le nom de "distillats moyens". Elles sont utilisables comme bases de carburants pour les moteurs à réaction, les turbines à gaz, ou les moteurs Diesel de toutes sortes. Elles se caractérisent par le fait qu'elles sont constituées majoritairement d'hydrocarbures et que leur intervalle de distillation sous pression atmosphérique est compris entre environ 130°C et environ 400°C.

10 Le terme "distillats moyens" désigne ainsi, outre des coupes de distillation directe, des mélanges éventuels de telles coupes avec des coupes résultant du craquage thermique, catalytique ou à la vapeur, y compris le craquage hydrogénant.

15 Dans les carburateurs, la sévérité du raffinage exigée pour obtenir une amélioration des caractéristiques du produit (teneurs réduites en aromatiques et en oléfines, teneurs en métaux très basses, point de trouble très bas et absence de soufre actif) se traduit par une usure sensible des composants mécaniques en contact avec le carburant, notamment des pompes alimentant le réacteur en carburant.

20 Dans les turbines à gaz et les moteurs Diesel, la sévérification progressive des législations visant à lutter contre l'accroissement de la pollution atmosphérique se traduit, depuis plusieurs années déjà, par l'introduction en plus grande proportion de carburants issus de conversion, en particulier de procédés utilisant l'hydrogène comme agent de conversion. De ce fait, les protections antiusure d'origine naturelle que les carburants de distillation directe contenaient 25 de façon traditionnelle sont réduites, voire totalement supprimées dans le cas des gazoles des pays nordiques répondant à la spécification suédoise "City Fuel Class 1".

25 Les compositions proposées dans le cadre de la présente invention sont destinées à combattre l'insuffisance de la protection antiusure des carburants qui viennent d'être décrits précédemment. Ces compositions permettent en particulier de conférer des gazoles, qui à l'origine sont dépourvus de propriétés antiusure naturelles, un pouvoir antiusure suffisant pour assurer, en service, un fonctionnement sans incident sur les organes d'injection.

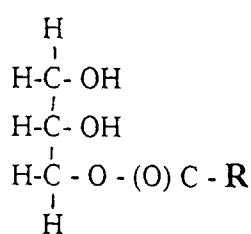
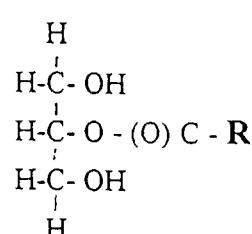
30 L'invention propose donc une composition d'additif utilisable pour accroître le pouvoir lubrifiant des distillats moyens de pétrole, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un ester partiel formé entre au moins un polyol et au moins un acide monocarboxylique de 4 à 24 atomes de carbone, ledit acide carboxylique pouvant être linéaire ou ramifié, saturé, monoinsaturé ou polyinsaturé, éventuellement hydroxylé ou encore isomérisé (comme c'est le cas pour les acides isostéariques).

35 Les polyols considérés dans la définition des esters partiels utilisés comme additifs dans le cadre de l'invention sont principalement le propanediol-1,2 (ou mono-propylène glycol), propanediol-1,3, le butanediol-1,3, le butanediol-1,4, le néopentyl-glycol, la glycérine (ou glycérol), le diglycérol, les polyglycérols, le triméthylol-propane et le pentaérythritol.

40 Les principaux acides monocarboxyliques considérés sont des acides aliphatisques linéaires ou faiblement ramifiés, désignés en général par "acides gras", qui peuvent être choisis par exemple parmi les acides butyrique, caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, palmitoléique, stéarique, oléique, linoléique, linolénique, ricinoléique, arachidique, gadoléique, bénédicte, érucique et lignocérique, ainsi que les mélanges d'isomères de l'acide isostéarique.

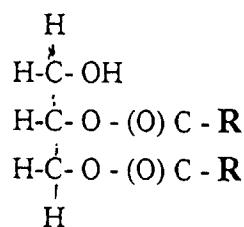
45 On considère plus particulièrement dans les compositions de l'invention les esters partiels formés entre le glycérol et les acides gras définis ci-dessus et, parmi ceux-ci, des diglycérides-1,2 et/ou 1,3, seuls ou en mélanges avec des mono-glycérides-1 et/ou 2, ainsi que, et préférentiellement, des monoglycérides-1 et/ou 2 ne contenant que des traces de diglycérides-1,2 et/ou 1,3.

La formule générale des mono et diglycérides peut être représentée comme suit :

monoglycéride-1**monoglycéride-2**

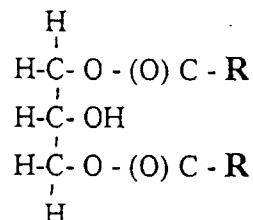
diglycéride-1,2

5



10

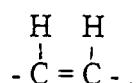
diglycéride-1,3



15

où $\text{-R} = [-(\text{CH}_2)_n - \text{A} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH}_3]$.Quand $\text{A} = -\text{CH}_2-$, on peut avoir $n = 1$, avec $m = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18$ ou 20 .Quand $\text{A} =$

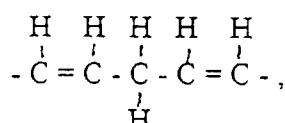
20



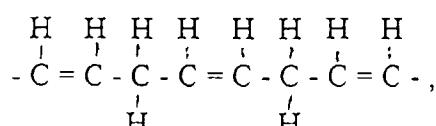
25

on peut avoir $n = 7$, avec $m = 3, 5, 7, 9$; ou $n = 11$, avec $m = 7$.Quand $\text{A} =$

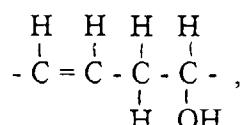
30

35 on peut avoir $n = 7$, avec $m = 4$.Quand $\text{A} =$

40

45 on peut avoir $n = 7$ et $m = 1$.Quand $\text{A} =$

50

55 on peut avoir $n = 7$, avec $m = 5$.

On trouve décrites dans l'art antérieur différentes méthodes de fabrication de monoglycérides et de mélanges de mono et de diglycérides.

Les monoglycérides peuvent être obtenus d'une manière très sélective par voie enzymatique ; dans ce cas, on

peut favoriser la formation du monoglycéride-1 ou du monoglycéride-2, comme décrit par exemple dans la communication de M.Leclerc : "Novo Nordisk Bioindustrie S.A.", aux Journées Chevreul de Toulouse-1990. La formation enzymatique de monoglycérides, en l'occurrence de monoglycérides-1, est également décrite par B.Steffen et al. dans : "Fat Sci. Technology" 97ème année n° 4 (1995) pp 132-136.

5 Les monoglycérides peuvent encore être obtenus à partir de glycidol et d'acides gras, par exemple selon le brevet européen EP-B-0 545 477, ou, d'une façon plus générale, en utilisant la catalyse thermique ou basique.

La synthèse de monoglycérides en mélange avec des diglycérides est décrite par exemple dans le brevet US-A-2 634 279. Ce brevet mentionne comme exemple le chauffage à une température de 250 - 260°C de 2,3 moles de glycérine avec 1 mole de triglycéride exprimée en acide gras. Ce type de réaction est catalysé par une base, telle que par exemple LiOH, NaOH, KOH, CaO ou Ca(OH)₂. On aboutit à un mélange de mono et diglycérides, dont la teneur en monoglycérides peut atteindre environ 60%.

10 Pour l'obtention de monoglycérides à 90 - 94% de pureté, on peut effectuer la distillation moléculaire du mélange obtenu précédemment, par exemple selon la méthode décrite par W.Fischer dans : "Fette Seifen Anstrichmittel" 83.Jahrgang - Sonderheft (1981).

15 Les principales impuretés rencontrées dans une telle méthode de préparation de monoglycérides sont des traces de glycérine libre, de diglycérides, de triglycérides et d'acides gras libres.

Dans le cadre de la présente invention, on considère plus particulièrement les esters partiels du glycérol (glycérine), c'est-à-dire des monoglycérides, des diglycérides et des mélanges de mono et de diglycérides, mais on peut également considérer des esters partiels d'autres polyols, ou des esters partiels de glycérol et d'au moins un autre polyol en mélanges.

20 Les monoglycérides et les diglycérides considérés dans les compositions d'additifs de l'invention peuvent être issus de l'estéification partielle du glycérol par des acides gras libres (acides gras saturés, monoinsaturés ou polyinsaturés, renfermant de préférence de 8 à 24 atomes de carbone et provenant par exemple de l'hydrolyse d'huiles naturelles, végétales ou animales), utilisés purs ou en mélanges ; ils peuvent également être issus de la transestérification d'esters d'alcools de C₁ à C₄ de ces mêmes acides gras, par du glycérol (glycérolyse) ; ils peuvent enfin résulter directement de la transestérification par du glycérol des huiles naturelles elles-mêmes, contenant ces acides gras liés au glycérol sous la forme de triglycérides.

25 Bien que, pour la préparation de monoglycérides (ou de diglycérides), l'utilisation d'huile ou du mélange correspondant d'acides gras donne la même qualité de produit si l'on met en jeu la même stoechiométrie de la glycérine avec le nombre total d'acides gras, le mode de préparation préféré consiste à partir des huiles naturelles elles-mêmes, que l'on transestérifie par réaction avec de la glycérine supplémentaire.

30 Pour les esters partiels d'autres polyols, il sera préférable de partir d'un acide gras ou d'un mélange d'acides gras, sauf si l'on veut former des mélanges d'esters partiels de glycérol et d'au moins un autre polyol, auquel cas le mode d'obtention préféré sera encore la transestérification d'une huile naturelle, au moyen de ce polyol seul ou d'un mélange en proportions appropriées de ce polyol avec la glycérine.

35 Les huiles et les graisses naturelles que l'on peut utiliser comme base de synthèse dans les méthodes de préparation des esters partiels par transestérification sont très variées. On peut citer par exemple les huiles de coprah, de babassu, de palmiste, de tucum, de murumuru et de palme, le saindoux, le suif, le beurre fondu, le karité, les huiles d'olive, d'arachide, de kapok, de datte amère, de papayer, de coloquinte, de croton, de souchet, d'épurge, de chanvre, de hêtre, de ketmie, de pulghère, de camelina, de carthame, de niger, de tournesol, de tournesol oléique, d'hévéa, de coco, de purga, de noix, de maïs, de soja, de coton, de sorgho, de pépin de raisin, de lin, de tabac, de pin commun, d'afzellie, de chou navet, de sénevé, de moutarde brune, de bois de chine, de bancoulier, d'aleurite, d'amoora, de sapin, de crambe, de périlla, de colza érucique, de colza nouveau, de colza oléique, de sésame, de beurre de cacao, de tall oil, de ricin et de germe de blé.

40 45 Les conditions de préparation des esters partiels de polyols selon l'invention sont des conditions classiques. On utilise le ou les polyols en excès par rapport à la stoechiométrie des esters partiels que l'on souhaite préparer. Ainsi, pour préparer des mono ou des diglycérides, on peut utiliser de 3 à 9 moles de glycérol par mole d'acide gras libre ou par mole d'acide gras contenu dans le triglycéride de départ et l'on opère par exemple à des températures de 180 à 250°C.

50 55 Comme déjà indiqué précédemment, les coupes pétrolières auxquelles peuvent être ajoutées les compositions de l'invention sont en général des distillats moyens de pétrole, tels que par exemple ceux qui servent de base pour les carburants Diesel (gazoiles) ou pour les carburants pour turbines terrestres, marines ou d'aviation. Ils sont caractérisés par le fait qu'ils sont constitués majoritairement d'hydrocarbures et que leur intervalle de distillation sous pression atmosphérique est compris entre environ 130°C et environ 400°C.

Le taux d'incorporation des esters partiels de polyols à introduire dans les distillats moyens selon l'invention est compris en général entre 50 et 2000 et de préférence entre 75 et 200 ppm.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLES

On décrit tout d'abord la préparation des esters partiels qui seront utilisés comme compositions d'additifs pour distillats moyens.

5 Dans ces exemples, les monoglycérides et diglycérides ont été synthétisés au laboratoire selon des protocoles connus utilisant la soude comme catalyseur, à partir d'huile de colza (Produits A et C) et d'huile de tournesol oléique (Produits B et D) et de glycérine (Produits A, B et C) ou d'un mélange de glycérine et de propanediol-1,3 (Produit D).

La distribution des acides gras rentrant dans la composition des huiles de colza et de tournesol oléique qui ont servi à la synthèse des monoglycérides et des diglycérides est consignée dans le tableau 1.

10

Tableau 1

Teneurs en acides gras exprimée en % poids			
	Acides gras	Huile de colza	Huile de tournesol oléique
15	- palmitique	C16:0	5,20
	- palmitoléique	C16:1	0,30
	- stéarique	C18:0	1,60
	- oléique	C18:1	59,30
	- linoléique	C18:2	21,35
	- linolénique	C18:3	9,90
	- arachidique	C20:0	0,55
	- gadoléique	C20:1	1,10
	- bêhénique	C22:0	0,20
	- érucique	C22:1	0,50
20	- lignocérique	C24:0	-
			0,30
25			

PREPARATIONS A et B

30 Le degré de pureté de ces produits a été déterminé par chromatographie en phase gazeuse après silylation de l'échantillon. Pour les monoglycérides de colza et de tournesol oléique (produits A et B), on obtient en moyenne une pureté en monoglycérides (1 + 2) comprise entre 92,5 et 93% poids. Il reste environ 6% de diglycérides (1,2 + 1,3) et de l'ordre de 1% d'acides gras libres.

35

PREPARATION C

Le diglycéride dérivé de l'huile de colza (produit C) titre environ 62% en diglycérides (1,2 + 1,3), 37% en monoglycérides (1 + 2) et environ 1% poids en acides gras.

40

PREPARATION D

On chauffe 2 moles de propanediol-1,3 avec 0,5 mole équivalente d'huile de tournesol oléique en présence de 2 g de soude à une température de 220°C. Après 2 heures 30 minutes de réaction, on obtient un mélange de mono et de diesters de propanediol-1,3 et de mono et diglycérides. La teneur totale du mélange obtenu en monoesters du propanediol-1,3 et en monoglycérides est d'environ 55% en poids, le reste étant constitué de diester de propanediol-1,3, de diglycérides ainsi que d'une fraction minime de triglycérides non convertis (< 2% en poids).

Avant leur utilisation, les produits fabriqués comme décrit ci-dessus sont soumis à une purification par lavage à l'eau en présence de n-heptane, puis évaporation du n-heptane, afin d'éliminer totalement le catalyseur et l'excès de polyol.

50

Dans les exemples suivants, on décrit les tests effectués avec les esters partiels obtenus comme décrit ci-dessus.

Les propriétés antiusure des composés A, B, C et D de l'invention ont été mesurées au moyen du dispositif connu sous le sigle HFRR (High Frequency Reciprocating Rig).

La procédure d'essai sur ce tribomètre est définie par le CEC (Coordinating European Council - Organisme européen commun aux professions de l'Automobile et du Pétrole) sous la référence CEC F-06-T-94. Elle est en cours de normalisation par l'ISO (International Standard Organization) sous la référence ISO/DIS 12156.

Dans cette procédure, le pouvoir antiusure des gazoles est estimé au travers de la mesure de l'usure d'une bille de 6 mm de diamètre en acier 100Cr6 trempé, frottant en mouvement alternatif sur un plan en acier 100Cr6 poli.

L'ensemble des deux éprouvettes d'essai est baigné par le gazole à tester.

Un système de chauffage maintient les pièces à 60°C, cette température étant très représentative des conditions réelles en service d'une pompe à injection de gazole sur véhicule. Une masse de 200 g vient presser la bille contre le plan durant le mouvement.

5 Celui-ci se fait à la fréquence de 100 Hz, avec une amplitude de mouvement de 1 mm.

Au cours du mouvement alternatif généré par le tribomètre, une calotte de la bille est usée. Le diamètre mesuré au microscope optique de cette calotte, exprimé en micromètres, est d'autant plus grand que la performance antiusure du produit essayé est faible. Il est admis par les fabricants de pompes à injection pour moteurs Diesel, que, dans cet essai, un diamètre d'usure inférieur à 400 µm est une garantie de fonctionnement sans incidents en service réel.

10 Le gazole utilisé pour effectuer les essais HFRR présente la composition indiquée au tableau 2 suivant.

Tableau 2

Propriétés mesurées	Méthodes	Valeurs
point initial de distillation	NF M 07-002	213°C
point à 50%	NF M 07-002	270°C
point final de distillation	NF M 07-002	312°C
Masse volumique à 20°C	NF T 60-172	803 kg/m ³
viscosité cinématique à 20°C	NF T 60-100	4,31 mm ² /s
teneur en soufre	ASTM D 3120	< 1 mg/l
teneur en eau	NF T 60-154	17 mg/l
point d'écoulement	NF T 60-105	- 42°C
point de trouble	NF T 60-105	- 27°C

EXEMPLE 1

On présente dans cet exemple un essai HFRR réalisé selon la procédure décrite précédemment en utilisant le produit A (monoglycéride de l'huile de colza) en dilution dans le gazole à des teneurs de 50, 125, 250 et 500 ppm en masse.

30 Le test est également réalisé avec le gazole pur sans additif.

Les valeurs d'usure sont consignées dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Composition du carburant	diamètre de la calotte usée exprimée en µm	
Gazole	sans additif	600
Gazole	50 ppm du produit A	600
Gazole	125 ppm du produit A	268
Gazole	250 ppm du produit A	262
Gazole	500 ppm du produit A	210

Toutes les valeurs obtenues sont la moyenne des résultats issus de plusieurs déterminations.

45 L'examen des performances montre qu'une concentration d'environ 125 parties par million suffit à conférer à un gazole totalement dépourvu de protections antiusure naturelles, un pouvoir antiusure suffisant pour assurer en service, un fonctionnement sans incidents des organes d'injection.

EXEMPLE 2

50 On présente dans cet exemple un essai HFRR réalisé selon la procédure décrite précédemment en utilisant le produit B (monoglycéride d'huile de tournesol oléique) en dilution dans le gazole à des teneurs de 50, 125, 250 et 500 ppm (parties par million en masse).

Le test est également réalisé avec le gazole pur sans additif.

55 Les valeurs d'usure sont consignées dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Composition du carburant		diamètre de la calotte usée exprimée en µm
Gazole	sans additif	600
Gazole	50 ppm du produit B	600
Gazole	125 ppm du produit B	354
Gazole	250 ppm du produit B	254
Gazole	500 ppm du produit B	209

Toutes les valeurs obtenues sont la moyenne des résultats issus de plusieurs déterminations.

Comme précédemment, l'examen des performances montre qu'une concentration d'environ 125 parties par million suffit à conférer à un gazole totalement dépourvu de protections antiusure naturelles, un pouvoir antiusure suffisant pour assurer en service, un fonctionnement sans incidents des organes d'injection.

EXEMPLE 3

On présente dans cet exemple un essai HFRR réalisé selon la procédure décrite précédemment en utilisant le produit C (diglycéride de l'huile de colza) en dilution dans le gazole à des teneurs de 125 et 250 ppm en masse.

Le test est également réalisé avec le gazole pur sans additif.

Les valeurs d'usure sont consignées dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5

Composition du carburant		diamètre de la calotte usée exprimée en µm
Gazole	sans additif	600
Gazole	125 ppm du produit C	405
Gazole	250 ppm du produit C	190

Les valeurs ci-dessus, reflètent la moyenne des résultats obtenus sur plusieurs essais du test.

Comme précédemment, l'examen des performances montre qu'une concentration de l'ordre de 125 parties par million suffit à conférer à un gazole totalement dépourvu de protections antiusure naturelles, un pouvoir antiusure suffisant pour assurer en service, un fonctionnement sans incidents des organes d'injection.

EXEMPLE 4

On présente dans cet exemple un essai HFRR réalisé selon la procédure décrite précédemment en utilisant le produit D (mélange de monoesters de propanediol-1,3 et de monoglycéride de l'huile de tournesol oléique) en dilution dans le gazole à des teneurs de 50, 125, 250 et 500 ppm en masse.

Le test est également réalisé avec le gazole pur sans additif.

Les valeurs d'usure sont consignées dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6

Composition du carburant		diamètre de la calotte usée exprimée en µm
Gazole	sans additif	580
Gazole	50 ppm du produit D	580
Gazole	125 ppm du produit D	285
Gazole	250 ppm du produit D	260
Gazole	500 ppm du produit D	215

Les valeurs ci-dessus, reflètent la moyenne des résultats obtenus sur plusieurs essais du test.

Comme précédemment, l'examen des performances montre qu'une concentration de 125 à 250 parties par million suffit à conférer à un gazole totalement dépourvu de protections antiusure naturelles, un pouvoir antiusure suffisant

pour assurer en service, un fonctionnement sans incidents des organes d'injection.

Revendications

- 5 1. Composition d'additif utilisable dans les distillats moyens de pétrole caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un ester partiel formé entre au moins un polyol et au moins un acide monocarboxylique aliphatique de 4 à 24 atomes de carbone.
- 10 2. Composition d'additif selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polyol est choisi dans le groupe consistant en le propanediol-1,2, propanediol-1,3, le butanediol-1,3, le butanediol-1,4, le néopentylglycol, le glycérol, le diglycérol, les polyglycérols, le triméthylolpropane et le pentaérythritol.
- 15 3. Composition d'additif selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que ledit acide monocarboxylique est un acide aliphatique linéaire ou ramifié, saturé, monoinsaturé ou polyinsaturé, éventuellement hydroxylé, ou encore isomérisé.
- 20 4. Composition d'additif selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit acide monocarboxylique est choisi parmi les acides butyrique, caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, palmitoïque, stéarique, oléique, linoléique, linolénique, ricinoléique, arachidique, gadoléique, bénénique, érucique et lignocérique, ainsi que les mélanges d'isomères de l'acide isostéarique.
- 25 5. Composition d'additif selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un ester partiel de glycérol, c'est-à-dire au moins un mono ou un diglycéride.
6. Composition d'additif selon la revendication 5, caractérisée en ce que ledit mono et/ou diglycéride est obtenu par estérification du glycérol par au moins un acide gras de 8 à 24 atomes de carbone.
- 30 7. Composition d'additif selon la revendication 5, caractérisée en ce que ledit mono et/ou diglycéride est obtenu par glycérolise partielle d'au moins un triglycéride.
8. Composition d'additif selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisée en ce que ledit ester partiel de glycérol consiste essentiellement en au moins un monoglycéride-1 et/ou un monoglycéride-2.
- 35 9. Composition d'additif selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un ester partiel de glycérol et au moins un ester partiel d'au moins un second polyol.
10. Composition d'additif selon la revendication 9, caractérisée en ce que ledit mélange d'esters partiels est obtenu par transestérification partielle d'au moins un triglycéride au moyen dudit second polyol, ou d'un mélange dudit second polyol avec de la glycérine.
- 40 11. Composition de distillat moyen de pétrole caractérisée en ce qu'elle comprend une proportion majeure d'au moins un distillat moyen de pétrole et une proportion mineure suffisante pour en améliorer les propriétés lubrifiantes d'au moins une composition d'additif selon l'une des revendications 1 à 10.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle comprend ladite composition d'additif à une teneur de 20 à 2000 ppm.
- 45 13. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce qu'elle comprend ladite composition d'additif à une teneur de 75 à 200 ppm.

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 1983

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	WO 94 17160 A (EXXON) * page 5, ligne 6 - ligne 37; revendications 14,16 *	1-6, 11-13 ---	C11C3/04 C10L1/18
X	FR 1 197 737 A (SOC. E.F.DREW & CO.) * le document en entier *	1-5,7,8 ---	
X	EP 0 289 968 A (HENKEL) * le document en entier *	1-8 ---	
X	WO 96 18707 A (EXXON) * page 17; revendication 7 *	1-6,8, 11-13 ---	
P,X	EP 0 739 970 A (KAO) * page 4; revendication 1 *	1-6, 11-13 ---	
X	EP 0 227 218 A (EXXON) * colonne 4 *	1-6, 11-13 ---	
X	US 2 527 889 A (MOORE ET AL.) * colonne 2; exemples 1-6 *	1-6,8,9, 11-13 ---	C11C C10L C10M
X	FR 1 274 354 A (MAHLER ET AL.) * page 1 *	1-5,9,10 ---	
X	FR 757 763 A (THE PROCTER & GAMBLE COMP.) * colonne 1; exemples 1,2 *	1-5,7,9, 10 ---	
X	FR 1 405 551 A (ESSO) * page 3 *	1-6,8, 11-13 ---	
		-/-	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	21 novembre 1997	De La Morinerie, B	
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 C : 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)			



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 1983

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes					
Y	EP 0 332 971 A (HENKEL) * le document en entier *	-----	1-5,7			
Y	WO 95 27719 A (THE PROCTER & GAMBLE COMP.) * le document en entier *	-----	1-5,7			
				DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications						
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur				
LA HAYE	21 novembre 1997	De La Morinerie, B				
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention				
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date				
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande				
A : arrête-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons				
O : divulgation non-écrite						
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant				