

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 591 514 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
02.11.2005 Bulletin 2005/44

(51) Int Cl.7: **C10L 1/16**, C10L 1/18,
C10L 1/14

(21) Numéro de dépôt: **05290917.3**

(22) Date de dépôt: **26.04.2005**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL BA HR LV MK YU

(30) Priorité: **30.04.2004 FR 0404654**

(71) Demandeur: **Total France**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• **Germanaud, Laurent**
38540 Meyrieux (FR)
• **Eydoux, Franck**
69440 Saint-Laurent-d'Agnay (FR)

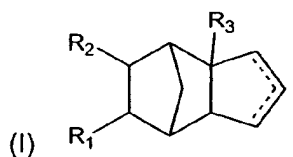
- **Doucet, Clarisse**
69004 Lyon (FR)
- **Fadel, Denis**
38670 Chesse/Rhone (FR)
- **Chambon, Cécile**
69630 Chaponost (FR)
- **Trémolière, Christian**
06460 Saint-Vallier-de-Thiey (FR)
- **Mercier, Jean-Paul**
78400 Chatou (FR)

(74) Mandataire: **Hirsch & Associés**
58, avenue Marceau
75008 Paris (FR)

(54) **Utilisation d'additifs pour améliorer l'odeur de compositions d'hydrocarbures et compositions d'hydrocarbures comprenant de tels additifs**

(57) L'invention a pour objet une composition d'hydrocarbures comprenant une proportion majeure d'au moins une coupe d'hydrocarbures liquides, choisis parmi les carburants ou combustibles, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1 à 2000 ppm masse d'au moins un additif de formule (I) ci-après :

L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation de cette composition, des compositions d'additifs, et des méthodes pour améliorer l'odeur des compositions d'hydrocarbures et pour éliminer les bactéries et/ou les champignons ou prévenir leur apparition dans les compositions d'hydrocarbures.



EP 1 591 514 A2

Description

[0001] La présente invention concerne une composition d'hydrocarbures liquides, destinée en particulier à être utilisée comme carburant ou combustible dans les moteurs et les machines thermiques. Plus précisément, la présente invention concerne une composition d'hydrocarbures liquides, dont l'odeur est améliorée grâce à l'emploi d'un additif original, de la famille des tricyclodécane et/ou tricyclodécène. La présente invention concerne également l'utilisation d'un tel additif pour améliorer l'odeur des carburants et combustibles et/ou pour lutter contre la prolifération bactérienne dans ces derniers.

[0002] De manière connue en soi, les compositions d'hydrocarbures, en particulier les carburants et combustibles, présentent une odeur caractéristique, particulièrement peu agréable pour l'utilisateur. C'est pourquoi les formulateurs de ce type de produits cherchent désormais à en masquer l'odeur désagréable, voire même leur conférer une odeur agréable par l'emploi d'additifs spécifiques appelés aussi additifs réodorants ou masques d'odeurs.

[0003] Ainsi, la demande de brevet WO 91/18961 décrit l'utilisation, pour masquer ou réduire l'odeur d'un carburant ou combustible d'origine pétrolière, d'au moins un ester d'acide carboxylique et d'alcool. Cet ester comporte au plus 25 atomes de carbone, et de préférence de 4 à 14 atomes de carbone. Il est avantageusement employé avec une composition parfumante comprenant des composés choisis parmi des aldéhydes, des cétones, des alcools, d'autres esters, des terpènes, avec lesquels il agirait de manière synergique.

[0004] Certaines compositions ont également été mises au point dans le but de masquer non tant l'odeur du carburant lui-même, mais les odeurs des gaz d'échappements émis lors de la combustion de celui-ci. Ainsi, le brevet US 1.348.512 décrit un agent masquant les odeurs des gaz d'échappements et des fumées de combustion des distillats moyens tels que notamment des carburants diesel ou des pétroles lampants. Cet agent, incorporé au distillat, est constitué d'un mélange de vanilline avec du musc xylène. De préférence, l'agent comprend également des résidus de distillation d'alcools oxo et/ou un ester, un alcool, une cétone, un aldéhyde ayant de 10 à 20 atomes de carbone ou un mélange de tels composés.

[0005] Dans le même but, le brevet US 3.151.956 préconise d'incorporer aux carburants diesels un masque d'odeurs comprenant du salicylate de benzyle, de préférence en combinaison avec des dérivés de synthèse oxo et/ou de la vanilline, des muscs de synthèse (à base de ter-butyl-nitro-benzènes), du diéthyl-phtalate, de la ionone, de l'eugénol.

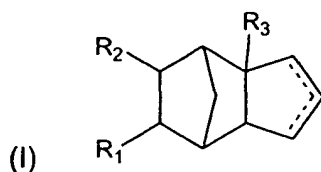
[0006] Dans un autre domaine, celui des lubrifiants, la demande WO 01/74141 préconise, pour atténuer l'odeur désagréable de ces produits, d'employer un thiazole de formule $R-(S)_n-TZ-(S)_n-R$, TZ représentant un noyau thiazole, en combinaison avec un masque d'odeur constitué de composés odorants classiques dont notamment des esters aromatiques. Toutefois de tels thiazoles ne peuvent être employés dans les carburants et combustibles, d'une part parce que ces derniers présentent des odeurs différentes de celles des lubrifiants, et d'autre part en raison du fait que ces composés apportent des quantités non négligeables d'azote et de soufre, ce qui va à l'encontre des contraintes environnementales actuelles qui imposent au contraire de réduire la teneur en azote et soufre des carburants et combustibles.

[0007] Les compositions décrites dans l'art antérieur ont toutefois une efficacité limitée. Les carburants et combustibles à base d'hydrocarbures présentent en effet des profils olfactifs très particuliers, et qui peuvent être variables selon les types de coupes employées (légères ou lourdes) et selon l'origine de ces coupes. Il s'avère ainsi particulièrement difficile de mettre au point un additif ou une composition d'additifs réodorants qui permettent d'améliorer de manière notable l'odeur des coupes d'hydrocarbures constituant usuellement les carburants et combustibles, quelles que soient leur nature et leur origine.

[0008] La présente invention vise à proposer une composition d'hydrocarbures, utilisable notamment comme carburant ou combustible, qui présente un profil olfactif particulièrement équilibré par rapport aux compositions connues dans l'art antérieur.

[0009] En effet la Demanderesse a découvert que, de manière surprenante, en incorporant dans la composition d'hydrocarbures un additif constitué d'une famille particulière de composés organiques tricycliques, l'on pouvait non seulement améliorer son odeur, mais également faire ressortir les notes plus subtiles d'autres additifs réodorants éventuellement employés en combinaison avec cet additif particulier.

[0010] A cet effet, la présente invention concerne une composition d'hydrocarbures comprenant une proportion majeure d'au moins une coupe d'hydrocarbures liquides, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1 à 2000 ppm en masse d'au moins un additif de formule (I) ci-après :



dans laquelle le cycle cyclopentane est saturé ou insaturé, et

R1, R2, R3, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène et les radicaux hydrocarbonés comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de 1 à 3 hétéroatomes.

[0011] Les radicaux hydrocarbonés peuvent être linéaires ou ramifiés.

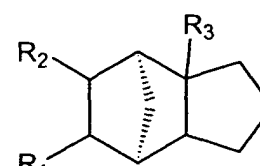
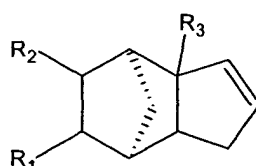
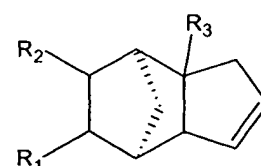
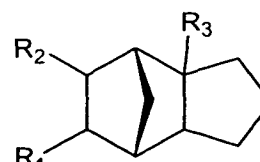
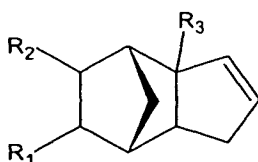
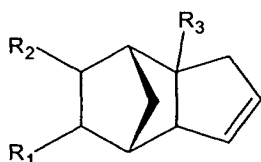
[0012] Par hétéroatome on désigne ici les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre.

[0013] Les additifs de formule (I) ci-avant présentent l'avantage de masquer de manière très appréciable l'odeur des carburants et combustibles à base d'hydrocarbures, et même de conférer une odeur relativement agréable à ces derniers.

[0014] Employés au sein d'une composition d'additifs réodorants, ces additifs présentent en outre l'avantage inattendu de renforcer, dans les matrices très particulières que sont les mélanges d'hydrocarbures, l'intensité olfactive des autres additifs réodorants éventuellement ajoutés, de telle sorte que les notes de ceux-ci ressortent avec plus d'intensité que si ces derniers étaient employés en l'absence de l'additif de formule (I). L'on observe ainsi un effet de synergie entre l'additif selon l'invention et les additifs réodorants employés traditionnellement dans les carburants.

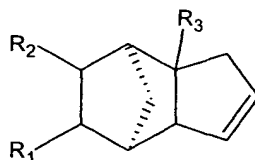
[0015] Enfin, l'additif de formule (I) s'est avéré, de manière également inattendue, diminuer de manière substantielle la prolifération des bactéries et des champignons qui ont généralement tendance à se développer dans les compositions d'hydrocarbures, surtout lorsque celles-ci sont contaminées par de l'eau. Il s'est révélé en effet avoir un excellent effet tant bactéricide que fongicide, et peut être employé à ces fins à titre tant curatif que préventif.

[0016] La formule générique (I) ci-avant correspond à plusieurs isomères, dont entre autres les isomères suivants :



[0017] L'invention ne saurait être limitée à aucun isomère spécifique, chaque isomère particulier pouvant être employé comme additif selon l'invention, seul ou en mélange avec un ou plusieurs autres isomères. Souvent, ces composés se présentent sous forme d'un mélange de quelques isomères, dont l'un est généralement majoritaire, et il peut être alors plus avantageux d'employer un tel mélange d'isomères que de chercher, au prix d'étapes de séparation coûteuses, à isoler l'isomère désiré.

[0018] Un isomère préféré (disponible en général sous forme d'un mélange avec d'autres isomères présents en quantité moindre) est celui dont la configuration est la suivante :



[0019] De préférence, l'additif est choisi parmi les composés de formule (I) ci-avant, dans laquelle :

- R1 et R2, identiques ou différents, sont choisis parmi :
- l'hydrogène
- les radicaux alkylcarboxylate de formule R-COO
- les radicaux alkylcarbonyle de formule R-C=O
- les radicaux alcoxy de formule R-O

avec R radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, linéaire ou ramifié.

[0020] De préférence, R3 est choisi parmi l'hydrogène et les radicaux alkylcarboxylate de formule R'-COO avec R' radical alkyle en C1 à C4, linéaire ou ramifié.

[0021] De préférence, R1 ou R2 est l'hydrogène. De préférence, R3 est l'hydrogène. De manière encore plus préférée, R1 est choisi parmi les radicaux alkylcarboxylate de formule R'-COO avec R' radical alkyle en C1 à C4, linéaire ou ramifié.

[0022] A titre d'exemples d'additifs de formule (I) particulièrement préférés dans le cadre de la présente invention, citons les composés pour lesquels :

- R2 = R3 = H et R1 = CH₃-COO ;
- R2=R3= H et R1 = C₂H₅-COO ;
- R2 = R3 = H et R1 = CH(CH₃)₂ -COO.

[0023] Les composés de formule (I) ci-avant correspondent à des produits couramment disponibles sur le marché, pour d'autres applications. Un certain nombre de fabricants de produits chimiques commercialisent ces produits, qu'ils préparent de manière connue en soi par synthèse chimique.

[0024] De préférence, la concentration de l'additif de formule (I) dans la composition d'hydrocarbures est comprise entre 1 et 1000 ppm masse, de préférence entre 1 et 200 ppm masse.

[0025] L'additif de formule (I) est avantageusement employé, dans la composition d'hydrocarbures selon l'invention, en combinaison avec au moins un autre additif réodorant, dont il fera ressortir les notes particulières. L'additif de formule (I) peut ainsi être employé avec tous les composés utilisés de manière connue pour améliorer l'odeur des carburants et combustibles. L'on peut ainsi préparer des carburants et combustibles présentant des profils olfactifs très variés et relativement subtils. Le ratio en poids additif (I):autre additif réodorant est variable dans une large mesure, de 100:0 (pas d'autre additif) à 1:99, notamment entre 99:1 à 1:99, par exemple 90:10 à 10:90.

[0026] Des composés odorants très divers peuvent être employés à cet effet. Ils peuvent par exemple être choisis parmi les familles connues pour leur emploi dans des d'additifs réodorants. Citons à titre d'exemples non limitatifs :

- les aldéhydes aliphatiques et aromatiques tels que par exemple, mais non limitativement, la vanilline ;
- les esters aliphatiques et aromatiques tels que par exemple, mais non limitativement, l'acétate de benzyle, le benzoate de benzyle ;
- les hydroxydes tels que par exemple, mais non limitativement, le linalol, les alcools phényléthyliques ;
- les cétones telles que par exemple, mais non limitativement, le camphre cristallisé, l'éthylmaltol ;
- les huiles essentielles telles que par exemple, mais non limitativement, l'huile essentielle de girofle clou, l'huile essentielle d'orange zeste ;
- et leurs mélanges.

[0027] De manière particulièrement avantageuse, l'additif de formule (I) selon l'invention peut ainsi être intégré à une composition de parfum pour carburants et combustibles, laquelle composition comprend cet additif en mélange avec d'autres additifs réodorants.

[0028] Selon la présente invention, l'on emploie de préférence comme coupe d'hydrocarbures au moins une coupe essence, une coupe distillat ou une coupe essentiellement paraffinique comme par exemple le kerdane ou un mélange

de telles coupes.

[0029] De manière classique dans l'industrie pétrolière, on désigne par coupe essence les coupes traditionnellement employées dans les carburants pour moteurs à allumage commandé, et dont l'intervalle de distillation selon la norme ASTM D 86 est généralement compris dans la gamme allant de 0°C à 185°C. Les coupes essentiellement paraffiniques

[0030] On désigne par distillat les coupes traditionnellement employées dans les carburants destinés à l'aviation et aux moteurs à allumage par compression (carburants diesel), et dans les combustibles tels que par exemple les FOD (Fuel Oil Domestique, c'est à dire les combustibles destinés aux chaudières domestiques), les fiouls, les mazouts, les huiles de chauffe et les mélanges de telles coupes. Ces coupes comprennent notamment :

- les distillats moyens tels que par exemple les coupes kérosène (intervalle de distillation selon la norme ASTM D 86 généralement compris dans la gamme allant de 160°C à 240°C) et les coupes gazole (intervalle de distillation selon la norme ASTM D 86 généralement compris dans la gamme allant de 160°C à 400°C) ;
- les distillats plus lourds tels que les distillats sous vide intermédiaires (intervalle de distillation selon la norme ASTM D 1160 généralement compris dans la gamme allant de 350°C à 450°C), les distillats sous vide lourds (intervalle de distillation selon la norme ASTM D 1160 généralement compris dans la gamme allant de 400°C à 550°C), voire les résidus de distillation ;
- les biocarburants.

[0031] Ces coupes peuvent être issues du raffinage pétrolier, de l'agriculture (cas des biocarburants), ou être des hydrocarbures de synthèse.

[0032] Par biocarburant on désigne les alcools légers tels que le méthanol, l'éthanol et les éthers correspondants, les huiles d'origine végétale et/ou animale et les esters de telles huiles. La composition d'hydrocarbures selon l'invention peut ainsi avantageusement contenir de 0,1 à 60% en masse, et de préférence de 0,5 à 50% en masse de biocarburant. Les biocarburants préférés sont les esters d'alcools contenant de 1 à 4 atomes de carbone et d'acides gras ou de mélanges d'acides gras contenant de 16 à 22 atomes de carbones. Les biocarburants particulièrement préférés sont les esters méthyliques d'huiles végétales telles que par exemple, mais non limitativement, les huiles de soja, de colza, de tournesol, d'olive, de palme.

[0033] Par hydrocarbures de synthèse, on désigne les hydrocarbures obtenus par synthèse chimique à partir d'hydrocarbures plus légers. Citons par exemple :

- les hydrocarbures obtenus par synthèse Fischer-Tropsch à partir de gaz naturel, d'autres hydrocarbures légers ou de biomasse ;
- les hydrocarbures obtenus par homologation du méthane ou d'autres hydrocarbures légers ;
- les hydrocarbures obtenus par oligomérisation d'oléfines légères.

[0034] De préférence, la composition d'hydrocarbures selon l'invention comprend au moins une coupe distillat.

[0035] Selon un premier mode de réalisation préféré, la composition d'hydrocarbures selon l'invention est un carburant diesel, c'est à dire une composition d'hydrocarbures répondant aux exigences de la norme NF EN 590. En particulier, sa fraction distillée selon la norme EN ISO 3405 est inférieure à 65% volume à 250°C et supérieure à 95% volume à 370°C, sa teneur en soufre selon la norme EN 590 est inférieure ou égale à 350 ppm masse, de préférence inférieure ou égale à 50 ppm masse, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 10 ppm masse. Sa teneur hydrocarbures aromatiques polycycliques, déterminée selon la norme IP 391, est de préférence inférieure ou égale à 11 % en masse.

[0036] Selon un second mode de réalisation également préféré, la composition d'hydrocarbures selon l'invention est un fuel oil domestique, par exemple tel que défini dans les spécifications CSR 441 (en date du 1^{er} juillet 2002) de la Chambre Syndicale du Raffinage du Pétrole (Paris).

[0037] En particulier, sa fraction distillée selon la norme NF EN ISO 3405 est inférieure à 65% volume à 250°C et supérieure à 85% volume à 350°C, sa teneur en soufre selon la norme NF EN ISO 14596 est inférieure ou égale à 2000 ppm masse, de préférence inférieure ou égale à 1000 ppm masse.

[0038] Par ailleurs, pour une utilisation comme carburant diesel, la composition d'hydrocarbures selon l'invention contient de préférence un ou plusieurs autres additifs, qui peuvent être tout additif usuellement employé dans ce type de carburants, dont par exemple, mais non limitativement :

- un ou plusieurs additifs procétane, tels que par exemple les nitrates d'alkyle dans lesquels le radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé (de préférence ramifié et saturé) contient de 3 à 20 et de préférence de 5 à 15 atomes de carbone (en particulier le nitrate de 2-éthyl-hexyle), les peroxydes organiques et en particulier les peroxydes d'aryle dans lesquels le groupe aryle est un groupe benzyle ou un groupe benzyle substitué (par exem-

ple le peroxyde de benzoyle), ou les peroxydes d'alkyle dans lesquels le radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé (de préférence ramifié et saturé) contient de 2 à 20 et de préférence de 2 à 15 atomes de carbone (par exemple le peroxyde de tertio-butyle) ;

- un ou plusieurs additifs de filtrabilité et/ou d'écoulement tels que par exemple les copolymères éthylène / acétate de vinyle (EVA), éthylène / propionate de vinyle (EVP), éthylène / éthanoate de vinyle (EVE), éthylène / méthacrylate de méthyle (EMMA), éthylène / fumarate d'alkyle ;
- un ou plusieurs additifs anti-mousse, tels que par exemple les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, les amides d'acides gras ;
- un ou plusieurs additifs détergents et/ou anti-corrosion, tels que par exemple les amines, les succinimides, les alkénysuccinimides, les polyalkylamines, les polyalkyles polyamines et les polyétheramines ;
- un ou plusieurs additifs de lubrification ou d'anti-usure, tels que par exemple les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, les acides carboxyliques mono- et polycycliques et leurs dérivés ester ou amide ; citons à titre d'exemple les acides gras comportant de 10 à 22 atomes de carbone et leurs dérivés amides, leur dérivés esters (esters de monoalcools, esters de polyols, esters partiels de polyols) par exemple les esters d'acide oléique, d'acide linoléique, le monooléate de glycérol, le caprate d'éthyle ;
- un ou plusieurs additifs de point de trouble, tels que par exemple les terpolymères oléfine à chaîne longue / ester (méth)acrylique / maléimide, les dérivés d'esters d'acides fumarique ou maléique ;
- un ou plusieurs additifs anti-sédimentation, tels que par exemple les copolymères acide (méth)acrylique / (méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les alkénysuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide phtalamique et d'amine grasse à double chaîne ;
- un ou plusieurs additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid, tels que par exemple les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle ;
- un ou plusieurs additifs antioxydant par exemple à base de phénols, d'amines et leurs mélanges ;
- un ou plusieurs additifs de conductivité, un ou plusieurs additifs désémulsifiants (par exemple à base de polyglycols), un ou plusieurs additifs réodorants, un ou plusieurs promoteurs métalliques de combustion.

[0039] Pour une utilisation comme fuel oil domestique, la composition d'hydrocarbures selon l'invention contient de préférence un ou plusieurs additifs, en plus de l'additif de formule (I). Ces additifs sont choisis parmi ceux classiquement employés dans ce type de combustibles, dont par exemple, mais non limitativement :

- un ou plusieurs additifs de filtrabilité et/ou d'écoulement tels que par exemple les copolymères éthylène / acétate de vinyle (EVA), éthylène / propionate de vinyle (EVP), éthylène / éthanoate de vinyle (EVE), éthylène / méthacrylate de méthyle (EMMA), éthylène / fumarate d'alkyle ;
- un ou plusieurs additifs de point de trouble, tels que par exemple les terpolymères oléfine à chaîne longue / ester (méth)acrylique / maléimide, les dérivés d'esters d'acides fumarique ou maléique ;
- un ou plusieurs additifs anti-sédimentation, tels que par exemple les copolymères acide (méth)acrylique / (méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les alkénysuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide phtalamique et d'amine grasse à double chaîne ;
- un ou plusieurs agent(s) promoteurs de combustion. Comme exemple de tels agents, citons les additifs constitués par un ou plusieurs catalyseurs métalliques ou alcalino-terreux aptes à favoriser les réactions de post-combustion des suies. Les catalyseurs préférés sont à base de magnésium, calcium, baryum, cérium, cuivre, fer ou leurs mélanges ;
- un ou plusieurs additifs de lubrification ou d'anti-usure, tels que par exemple les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, les acides carboxyliques mono- et polycycliques et leurs dérivés ester ou amide ; citons à titre d'exemple les acides gras comportant de 10 à 22 atomes de carbone et leurs dérivés amides, leur dérivés esters (esters de monoalcools, esters de polyols, esters partiels de polyols) par exemple les esters d'acide oléique, d'acide linoléique, le monooléate de glycérol, le caprate d'éthyle ;
- un ou plusieurs additifs antioxydant, par exemple à base de phénols, d'amines et leurs mélanges ;
- un ou plusieurs additifs biocides, par exemple à base de thiocyanates, de thiobenzothiazoles et leurs mélanges.

[0040] La composition d'hydrocarbures selon l'invention peut être préparée de manière très simple, en incorporant aux hydrocarbures (par simple mélange physique) l'additif selon l'invention, seul ou en mélange avec les autres additifs. L'invention comprend donc également un procédé de préparation d'une composition d'hydrocarbures présentant une odeur améliorée, comprenant le mélange de tout ou partie des hydrocarbures avec au moins un additif de formule (I) tel que décrit ci-avant.

[0041] Lorsque l'additif de formule (I) est employé en combinaison avec d'autres additifs réodorants (tels que par exemple ceux cités ci-avant), il est de préférence incorporé à la composition d'hydrocarbures sous forme d'une composition parfumée. Cette composition parfumée se présente avantageusement sous la forme d'un liquide comprenant

l'additif de formule (I) en mélange avec les autres additifs réodorants et éventuellement un solvant organique.

[0042] Une telle composition parfumée contient avantageusement de 2 à 50% en masse (solvant non inclus) d'additif (s) de formule (I). La composition d'hydrocarbures comprend avantageusement de 1 à 5000 ppm masse, de préférence de 5 à 1000 ppm masse de composition parfumée.

[0043] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le composé de formule (I), seul ou sous forme de composition parfumée telle que décrite ci-avant, est dans un premier temps mélangé à tout ou partie des autres additifs que doit contenir la composition d'hydrocarbures, formant ainsi une composition d'additifs que l'on nomme généralement dans la profession « package d'additifs ». Puis, dans un deuxième temps, cette composition d'additifs est incorporée par simple mélange dans la composition d'hydrocarbures. Cette solution présente l'avantage de pouvoir formuler des compositions d'additifs prêtes à l'emploi, qui peuvent être acheminées sur les différents lieux de préparation de carburants et/ou combustibles. Il est également possible de stocker, voire de commercialiser de telles compositions d'additifs.

[0044] L'on peut ainsi préparer des compositions d'additifs appropriées au type de composition d'hydrocarbure à laquelle elles sont destinées.

[0045] Par exemple, une composition d'additifs pour carburant diesel contient avantageusement :

- de 5 à 50% masse d'au moins un additif détergent ;
- de 0 à 60% masse d'au moins un additif procétane ;
- de 0 à 20% masse d'au moins un additif de filtrabilité ;
- de 0,1 à 20% masse d'au moins un additif de formule (I) ou de composition parfumée contenant un tel additif.

[0046] Une telle composition peut également contenir d'autres additifs, tels que entre autres un ou plusieurs additifs de lubrifiante, un ou plusieurs additifs anticorrosion, un ou plusieurs additifs anti-mousse. Elle peut être diluée dans un solvant organique approprié.

[0047] Le carburant diesel contient de préférence de 250 à 5000 ppm volume d'une telle composition d'additifs.

[0048] De même, une composition d'additifs pour fuel oil domestique contient avantageusement :

- de 5 à 60% masse d'au moins un agent promoteur de combustion ;
- de 1 à 20% masse d'au moins un additif antioxydant ;
- de 5 à 20% masse d'au moins un additif de point d'écoulement ;
- de 0,1 à 20% masse d'au moins un additif de formule (I) ou de composition parfumée contenant un tel additif.

[0049] Une telle composition peut également contenir un ou plusieurs autres additifs, par exemple des additifs biocides. Elle peut être diluée dans un solvant organique approprié.

[0050] Le fuel oil domestique contient de préférence de 500 à 5000 ppm volume d'une telle composition d'additifs.

[0051] La présente invention concerne également l'utilisation d'un composé de formule (I), pour améliorer l'odeur des compositions d'hydrocarbures, en particulier des carburants essence, des carburants diesels et des fuels oils domestiques. En d'autres termes, l'invention comprend une méthode pour améliorer l'odeur des compositions d'hydrocarbures telles que notamment les carburants essence, les carburants diesels et les fuel oil domestiques, comprenant l'ajout à tout ou partie des hydrocarbures d'au moins un additif de formule (I) tel que décrit ci-avant, seul ou en mélange avec d'autres additifs réodorants, tels que par exemple des composés odorants classiques tels que cités ci-avant.

[0052] La présente invention concerne enfin l'utilisation d'un composé de formule (I) comme agent bactéricide dans les compositions d'hydrocarbures, telles que notamment les carburants essence, les carburants diesels et les fuel oil domestiques. Elle concerne également l'utilisation d'un composé de formule (I) comme agent fongicide dans de telles compositions d'hydrocarbures.

[0053] En d'autres termes, l'invention comprend une méthode pour éliminer les bactéries et/ou les champignons dans les compositions d'hydrocarbures ou prévenir leur apparition dans de telles compositions, cette méthode comprenant l'ajout à tout ou partie des hydrocarbures d'au moins un composé de formule (I) tel que décrit ci-avant.

[0054] L'invention sera illustrée plus en détail par les exemples ci-après, lesquels ne sauraient en limiter la portée.

EXEMPLES

[0055] Les tests présentés ci-après ont été réalisés sur une même coupe C d'hydrocarbures, à savoir un distillat moyen du type gazole. Cette coupe, qui correspond à une coupe classique servant de base aux carburants diesels, possède les caractéristiques suivantes :

Teneur en soufre (norme NF EN ISO 14596) : 320 ppm masse ;

EP 1 591 514 A2

Masse volumique à 15°C (norme NF EN ISO 12185) : 837 kg/m³ ;

Point de trouble (norme NF EN 23015) : -7°C ;

Température limite de filtrabilité (norme NF EN 116) : -8°C ;

Point d'écoulement (norme NF T 60-105) : -15°C ;

Indice de cétane mesuré (norme ASTM D 613) : 52.1 ;

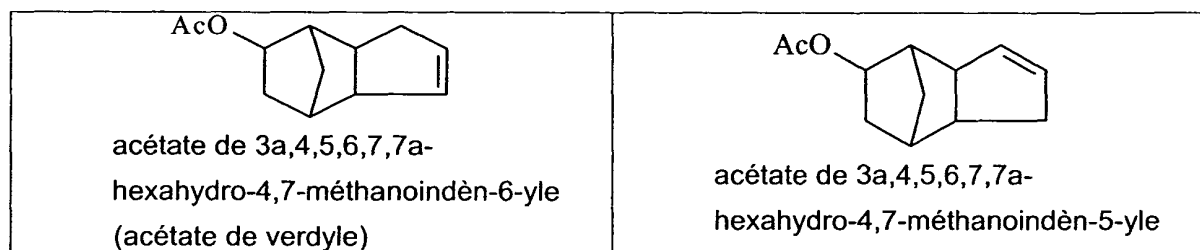
Intervalle de distillation (norme ASTM D 86) :

- point initial de distillation : 177.5°C
- point 5% distillation : 200°C
- point 10% distillation : 209.5°C
- point 20% distillation : 225.5°C
- point 30% distillation : 243.5°C
- point 40% distillation : 258°C
- point 50% distillation : 270.5°C
- point 60% distillation : 283°C
- point 70% distillation : 296.5°C
- point 80% distillation : 313°C
- point 90% distillation : 330.5°C
- point 95% distillation : 344°C
- point final de distillation : 351.7°C

Exemple 1

[0056] Cet exemple illustre l'effet d'un additif A selon l'invention sur l'odeur d'une composition d'hydrocarbures classique.

[0057] L'additif A utilisé est l'acétate de 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-méthanoindèn-6-yle (aussi appelé acétate de verdyle). Ce composé est généralement en mélange avec son isomère, l'acétate de 3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-4,7-méthanoindèn-5-yle.



[0058] Ce type de composé est couramment disponible dans le commerce. Pour les présents tests, le produit employé est celui commercialisé par la société Sensient sous le nom « Cycloverdol acetate ».

[0059] Deux compositions d'hydrocarbures ont été réalisées :

- composition 1 : coupe C seule (composition classique) ;
- composition 2 : coupe C + 70 ppm en masse d'additif A (composition conforme à l'invention).

[0060] L'odeur de ces deux compositions a été comparée au moyen d'un test de préférence, réalisé de la manière suivante :

Un jury de 60 personnes a été retenu. Le test de préférence nécessitant un panel de sujets naïfs, aucune sélection n'a été réalisée pour composer ce jury. Le test a été réalisé dans un local comprenant des cabines répondant à la norme AFNOR V09-105 : 5 cabines individuelles séparées physiquement, située dans un endroit calme et possédant une température agréable et un éclairage doux. Entre chaque mesure, les cabines étaient ventilées pendant cinq minutes afin de s'assurer de l'absence de pollution olfactive.

Un échantillon de chacune des deux compositions a été présenté dans une cabine individuelle à chaque membre du jury de manière anonyme, de façon à ce que sa composition ne puisse pas être identifiée. Chaque membre du jury a alors indiqué sur une feuille, de manière indépendante des autres et anonyme, quelle composition a

selon lui l'odeur la plus agréable.

[0061] Les résultats ont été analysés selon les recommandations de l'AFNOR, V 09-012 par comparaison avec la loi de distribution binomiale de paramètre $p=1/2$.

[0062] Soit N , le nombre de fois où l'échantillon est préféré. On lit dans la table de la distribution binomiale unilatérale à $p = 1/2$ le nombre de réponses critiques N_c correspondant au seuil de confiance choisi. Si $N > N_c$, la solution est effectivement préférée au seuil de confiance choisi. Sinon l'écart à l'espérance mathématique peut être mis sur l'effet du hasard et on ne peut affirmer que la solution est préférée. Pour un panel de 60 personnes, $N_c = 44$ pour un seuil de confiance de 0,1%.

[0063] Le résultat suivant a été obtenu: sur les 60 sujets, 48 préfèrent l'odeur de la composition 2 conforme à l'invention à celle de la composition 1 classique.

[0064] L'incorporation de l'additif A selon l'invention améliore donc de manière indiscutable l'odeur de la coupe d'hydrocarbures C.

Exemple 2

[0065] Cet exemple illustre l'effet, sur l'odeur d'une composition d'hydrocarbures classique, d'un additif A selon l'invention intégré à une composition de parfum.

[0066] L'additif A utilisé est identique à celui de l'exemple 1. La composition de parfum est constituée d'une base parfumante B du type de celles employées classiquement dans les carburants et combustibles. Cette base B comprend les composés suivants (qui sont des composants classiques des réodorants pour gazoles, connus de l'homme du métier): acétate d'iso-amyle, vanilline, anthranilate de méthyle, butyrate d'éthyle, « raspberry ketone », aldéhyde C14.

[0067] Deux compositions d'hydrocarbures ont été réalisées :

- composition 1 : coupe C + 70 ppm en masse de base B (composition classique);
- composition 2 : coupe C + 35 ppm en masse de base B + 35 ppm en masse d'additif A (composition conforme à l'invention).

[0068] Les teneurs totales en additifs réodorants des deux compositions 1 et 2 sont donc identiques (70 ppm).

[0069] L'odeur de ces deux compositions a été comparée au moyen d'un test de préférence, réalisé de manière strictement identique à celui de l'exemple 1.

[0070] Le résultat suivant a été obtenu: sur les 60 sujets, 54 préfèrent l'odeur de la composition 2 conforme à l'invention à celle de la composition 1 classique.

[0071] A teneur en additifs réodorants constante, l'incorporation de l'additif A selon l'invention améliore donc de manière particulièrement sensible l'efficacité des additifs réodorants classiques. Ceci souligne l'intérêt de l'emploi de l'additif A au sein d'une composition parfumée pour carburants ou combustibles à base d'hydrocarbures.

Exemple 3

[0072] Cet exemple illustre l'effet bactéricide d'un additif A selon l'invention sur une composition d'hydrocarbures classique.

[0073] L'additif A utilisé est identique à celui de l'exemple 1. La souche de bactérie utilisée est *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC33988). La veille de l'inoculation, cette bactérie est cultivée en milieu liquide, avec un temps d'incubation de 16 heures à 37°C.

[0074] Deux compositions d'hydrocarbures sont préparées de la manière suivante : on prélève deux échantillons de 300 g de coupe C que l'on place dans des flacons de 1000 ml en verre brun. On ajoute l'additif A avec les concentrations suivantes : 0 (témoin, conforme à l'art antérieur), 107 ppm (selon l'invention). Les flacons sont fermés de façon non hermétique. Les contenus de chaque flacon sont agités à l'aide d'un barreau magnétique, à température ambiante.

[0075] L'inoculation des deux échantillons est réalisée à t_0 de la manière suivante : la culture initiale (dont la concentration est de 10^9 cfu/ml) est diluée au 1/10 dans du sérum physiologique. Dans les exemples 3 et 4, le sérum physiologique employé est préparé par dissolution de 8 g de NaCl dans 1000 ml d'eau distillée). On ajoute 15 ml de la suspension ainsi diluée dans les deux échantillons d'hydrocarbures.

[0076] Dans les présents exemples, le terme cfu signifie « colony forming unit »: 1 cfu correspond à 1 cellule cultivable.

[0077] A t_0 et à $t_0 + 24$ heures, un prélèvement est effectué dans chaque flacon : on prélève 0,2 ml de phase aqueuse dans chaque fiole (après arrêt de l'agitation et décantation), que l'on remplace par le même volume de sérum physiologique. Pour chaque prélèvement, 50 μ l sont ajoutés dans un tube où se trouvent 5 ml de Tryptone-sel (dilution 10^{-2}). La solution de Tryptone-sel employée dans les exemples 3 et 4 est préparée par dissolution de 1 g de tryptone et de

EP 1 591 514 A2

8,5 g de NaCl dans 1000 ml d'eau distillée.

[0078] Après homogénéisation, on effectue des dilutions en cascade jusqu'à 10^{-4} (10^{-6} pour le témoin) avec du sérum physiologique.

[0079] Pour le comptage des bactéries, on étale alors 100 μ l de chaque dilution sur milieu gélose PCA (« plate count agar »). La gélose PCA est préparée par mélange de 2,5 g d'extrait de levure, 5 g de tryptone, 1 g de glucose, 15 g d'agar et 1000 ml d'eau distillée.

[0080] Les boîtes sont laissées une nuit couvercle vers le haut pour bien imprégner le milieu puis incubées 24h à 37°C. Le comptage des bactéries est effectué conformément à la norme ASTM E1259-94.

Les résultats obtenus sont les suivants :

[0081] La concentration initiale à t_0 dans chaque flacon est de $2,9 \cdot 10^8$ cfu/ml.

[0082] Pour l'échantillon ne comprenant pas d'additif A, la concentration en bactéries au bout de 24 heures est de 10^3 cfu/ml. Pour l'échantillon comprenant l'additif A, la concentration en bactéries au bout de 24 heures est inférieure à 10 cfu/ml, c'est-à-dire quasi-nulle.

Exemple 4

[0083] Cet exemple illustre l'effet fongicide d'un additif A selon l'invention sur une composition d'hydrocarbures classique.

[0084] L'additif A utilisé est identique à celui de l'exemple 1. La souche de moisissure utilisée est *Hormoconis resinae* (ATCC20495). La veille de l'inoculation, cette moisissure est cultivée sur boîte de Pétri, avec un temps d'incubation de 24 heures à 30°C.

[0085] Deux compositions d'hydrocarbures sont préparées de la manière suivante :

[0086] On prélève 2 échantillons de 300 g de coupe C que l'on place dans des flacons de 1000 ml en verre brun. On ajoute l'additif A avec les concentrations suivantes : 0 (témoin, conforme à l'art antérieur), 533 ppm (selon l'invention). Les flacons sont fermés de façon non hermétique. Les contenus de chaque flacon sont agités à l'aide d'un barreau magnétique, à température ambiante.

[0087] L'inoculation des deux échantillons est réalisée à t_0 de la manière suivante : on introduit 5 ml de sérum physiologique dans la boîte de Pétri contenant les colonies, et on frotte légèrement afin de détacher les spores. On effectue ensuite un dénombrement au microscope à l'aide d'une cellule de Malassez. La concentration est de $2,2 \cdot 10^7$ spores/ml. Après dilution convenable de cette suspension dans les deux échantillons d'hydrocarbures, la concentration obtenue dans chaque flacon à t_0 est de $5 \cdot 10^3$ cfu/ml.

[0088] Des prélèvements sont effectués dans chacun des deux flacons, à intervalles de temps réguliers (à t_0 , $t_0 + 24$ heures, $t_0 + 48$ heures, $t_0 + 72$ heures, $t_0 + 7$ jours). Pour chaque prélèvement, on prélève 0,2 ml de phase aqueuse dans chaque fiole (après arrêt de l'agitation et décantation) que l'on remplace par le même volume de sérum physiologique. Pour chaque prélèvement, 50 μ l sont ajoutés dans un tube où se trouvent 5 ml de Tryptone-sel (dilution 10^{-2}). Après homogénéisation, on effectue des dilutions en cascade jusqu'à 10^{-4} (10^{-6} pour le témoin) avec du sérum physiologique.

[0089] Pour le comptage, on étale alors 100 μ l de chaque dilution sur milieu Sabouraud - chloramphénicol glucosé. Ce milieu est préparé par mélange de 10 g de peptone mycologique, 40 g de glucose, 0,1 g de chloramphénicol, 15 g d'agar et 1000 ml d'eau distillée.

[0090] Les boîtes sont laissées une nuit couvercle vers le haut pour bien imprégner le milieu puis incubées 3 jours à 30°C. Le comptage des moisissures est effectué conformément à la norme ASTM E1259-94.

[0091] Les résultats obtenus sont les suivants :

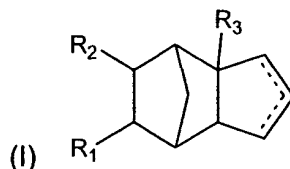
Concentration en additif A	0 ppm	533 ppm
Concentration <i>H. resinae</i> à t_0 (cfu/ml)	$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$
Concentration <i>H. resinae</i> à $t_0 + 24$ heures (cfu/ml)	$3 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^2$
Concentration <i>H. resinae</i> à $t_0 + 48$ heures (cfu/ml)	$7,1 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$
Concentration <i>H. resinae</i> à $t_0 + 72$ heures (cfu/ml)	$1,8 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^2$
Concentration <i>H. resinae</i> à $t_0 + 7$ jours (cfu/ml)	$1,2 \cdot 10^3$	40

[0092] Ces résultats démontrent clairement l'effet de l'additif A sur la prolifération des moisissures dans les coupes d'hydrocarbures : dans l'échantillon conforme à l'invention (contenant 533 ppm d'additif A), la concentration en moi-

sisures diminue régulièrement, pour devenir quasi-nulle au bout de 7 jours.

Revendications

1. Composition d'hydrocarbures comprenant une proportion majeure d'au moins une coupe d'hydrocarbures liquides, choisis parmi les carburants ou combustibles, **caractérisée en ce qu'elle** comprend de 1 à 2000 ppm masse d'au moins un additif de formule (I) ci-après :



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

2. Composition d'hydrocarbures selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** l'additif est choisi parmi les composés de formule (I) dans laquelle R1 et R2, identiques ou différents, sont choisis parmi :

- l'hydrogène
- les radicaux alkylcarboxylate de formule R-COO
- les radicaux alkylcarbonyle de formule R-C=O
- les radicaux alcoxy de formule R-O

avec R radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, linéaire ou ramifié.

3. Composition d'hydrocarbures selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** R3 est choisi parmi l'hydrogène et les radicaux alkylcarboxylate de formule R'-COO avec R' radical alkyle en C1 à C4, linéaire ou ramifié.

4. Composition d'hydrocarbures selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** R1 ou R2 est l'hydrogène.

5. Composition d'hydrocarbures selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** R3 est l'hydrogène.

6. Composition d'hydrocarbures selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** R1 est choisi parmi les radicaux alkylcarboxylate de formule R'-COO avec R' radical alkyle en C1 à C4, linéaire ou ramifié.

7. Composition d'hydrocarbures selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'additif de formule (I) est employé en combinaison avec au moins un autre additif réodorant.

8. Composition d'hydrocarbures selon la revendications précédente, **caractérisée en ce que** l'additif réodorant est choisi parmi :

- les aldéhydes aliphatiques et aromatiques ;
- les esters aliphatiques et aromatiques ;
- les hydroxydes ;
- les cétones ;
- les huiles essentielles ;
- et leurs mélanges.

9. Composition d'hydrocarbures selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'on emploie comme coupe d'hydrocarbures au moins une coupe essence, une coupe distillat ou une coupe essentiellement paraffinique ou un mélange de telles coupes.
- 5 10. Composition d'hydrocarbures selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la composition d'hydrocarbures selon l'invention comprend au moins une coupe distillat.
11. Composition d'hydrocarbures selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** est un carburant diesel.
- 10 12. Composition d'hydrocarbures selon la revendication précédente, **caractérisée en ce que** sa teneur en soufre selon la norme EN 590 est inférieure ou égale à 50 ppm masse, de préférence inférieure ou égale à 10 ppm masse.
13. Composition d'hydrocarbures selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce qu'elle** est un fuel oil domestique.
- 15 14. Composition d'hydrocarbures selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, **caractérisée en ce qu'elle** comprend un ou plusieurs additifs de lubrification ou d'anti-usure, tels que les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, les acides carboxyliques mono- et polycycliques et leurs dérivés ester ou amide, notamment les acides gras comportant de 10 à 22 atomes de carbone et leurs dérivés amides, leur dérivés esters (esters de monoalcools, esters de polyols, esters partiels de polyols) par exemple les esters d'acide oléique, d'acide linoléique, le monoooléate de glycérol, le caprate d'éthyle.
- 20 15. Procédé de préparation d'une composition d'hydrocarbures présentant une odeur améliorée, comprenant le mélange de tout ou partie des hydrocarbures avec au moins un additif de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.
- 25 16. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** l'additif de formule (I) est incorporé à la composition d'hydrocarbures sous forme d'une composition parfumée comprenant l'additif de formule (I) en mélange avec d'autres additifs réodorants et éventuellement un solvant organique.
- 30 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 et 16, **caractérisé en ce que** le l'additif de formule (I), seul ou sous forme de composition parfumée, est dans un premier temps mélangé à tout ou partie des autres additifs que doit contenir la composition d'hydrocarbures, formant ainsi une composition d'additifs, puis, dans un deuxième temps, cette composition d'additifs est incorporée par simple mélange dans la composition d'hydrocarbures.
- 35 18. Composition d'additifs pour carburant diesel, contenant :
 - de 5 à 50% masse d'au moins un additif détergent ;
 - 40 - de 0 à 60% masse d'au moins un additif procétane ;
 - de 0 à 20% masse d'au moins un additif de filtrabilité ;
 - de 0,1 à 20% masse d'au moins un additif de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, ou de composition parfumée contenant un tel additif.
- 45 19. Composition d'additifs pour fuel oil domestique, contenant :
 - de 5 à 60% masse d'au moins un agent promoteur de combustion ;
 - de 1 à 20% masse d'au moins un additif antioxydant ;
 - de 5 à 20% masse d'au moins un additif de point d'écoulement ;
 - 50 - de 0,1 à 20% masse d'au moins un additif de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, ou de composition parfumée contenant un tel additif.
20. Méthode pour améliorer l'odeur des compositions d'hydrocarbures choisies parmi les carburants essence, les carburants diesels et les fuel oil domestiques, comprenant l'ajout à tout ou partie des hydrocarbures d'au moins un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, seul ou en mélange avec d'autres additifs réodorants.
- 55 21. Méthode pour éliminer les bactéries et/ou les champignons dans les compositions d'hydrocarbures ou prévenir

leur apparition dans de telles compositions, cette méthode comprenant l'ajout à tout ou partie des hydrocarbures d'au moins un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

5 **22.** Utilisation d'au moins un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, seul ou en mélange avec d'autres additifs réodorants, pour améliorer l'odeur des compositions d'hydrocarbures choisies parmi les carburants essence, les carburants diesels et les fuel oil domestiques.

10 **23.** Utilisation d'au moins un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, seul ou en mélange avec d'autres additifs réodorants, pour éliminer les bactéries et/ou les champignons dans les compositions d'hydrocarbures ou prévenir leur apparition dans de telles compositions.

15

20

25

30

35

40

45

50

55