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

(11) **EP 2 867 348 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
01.08.2018 Bulletin 2018/31

(21) Numéro de dépôt: **13730207.1**

(22) Date de dépôt: **17.06.2013**

(51) Int Cl.:
C10L 1/14 *(2006.01)* ***C10L 10/14*** *(2006.01)*
C10L 1/238 *(2006.01)* ***C10L 1/22*** *(2006.01)*
C08L 61/14 *(2006.01)* ***C10L 1/222*** *(2006.01)*
C10L 1/236 *(2006.01)* ***C10L 1/196*** *(2006.01)*
C10L 1/224 *(2006.01)* ***C10L 1/197*** *(2006.01)*

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2013/062472

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2013/189868 (27.12.2013 Gazette 2013/52)

(54) **COMPOSITIONS D'ADDITIFS ET LEUR UTILISATION POUR AMELIORER LES PROPRIETES A FROID DE CARBURANTS ET COMBUSTIBLES**

ADDITIVZUSAMMENSETZUNGEN UND DEREN VERWENDUNG ZUR VERBESSERUNG DER EIGENSCHAFTEN BEI KÄLTE VON TREIBSTOFFEN UND BRENNSTOFFEN.

ADDITIVE COMPOSITIONS AND USE THEREOF TO IMPROVE THE PROPERTIES OF MOTOR FUELS AND FUELS IN COLD CONDITIONS.

(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: **19.06.2012 FR 1255755**

(43) Date de publication de la demande:
06.05.2015 Bulletin 2015/19

(73) Titulaire: **TOTAL MARKETING SERVICES**
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
- **PAPIN, Géraldine**
  F-69007 Lyon (FR)
- **DOLMAZON, Nelly**
  F-69360 Serezin du Rhone (FR)
- **TORT, Frédéric**
  F-69530 Brignais (FR)

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

(56) Documents cités:
EP-A1- 0 100 248
EP-A1- 0 857 776
EP-A1- 1 584 673
WO-A1-99/61562
WO-A1-2012/085865
FR-A1- 2 264 046
FR-A1- 2 384 014
US-A- 3 166 387

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 2 867 348 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Description

DOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente invention concerne des compositions d'additifs et leur utilisation dans des carburants et combustibles hydrocarbonés liquides pour améliorer leurs propriétés à froid. En particulier, la présente invention concerne des compositions d'additifs et leur utilisation comme additifs de filtrabilité des carburants et combustibles hydrocarbonés liquides.

ETAT DE LA TECHNIQUE

[0002] Les huiles brutes ou pétroles bruts et les distillats moyens obtenus à partir d'huiles brutes d'origine pétrolière par distillation, comme le gazole, le carburant diesel ou le fioul domestique, contiennent selon la provenance de ces huiles brutes ou pétroles bruts, différentes quantités de n-alcanes ou n-paraffines qui par abaissement de la température, typiquement en dessous de 0 °C, cristallisent sous forme de cristaux, sous forme de plaquettes qui ont tendance à s'agglomérer. Il se produit alors une détérioration des caractéristiques d'écoulement des huiles et distillats. On constate alors des difficultés lors du transport et/ou du stockage de l'huile ou du combustible. Les cristaux de cire ont tendance à colmater et boucher les tuyaux, canalisations, pompes et filtres, par exemple dans les circuits du carburant des véhicules automobiles.
En hiver ou dans des conditions d'utilisation de l'huile, de pétrole ou du distillat à température voisine inférieure à 0°C, le phénomène de cristallisation peut conduire à des dépôts sur les parois des canalisations, voire à un bouchage complet. Ces problèmes sont bien connus dans le domaine des carburants et combustibles hydrocarbonés liquides où de nombreux additifs ou mélanges d'additifs ont été proposés et commercialisés pour réduire la taille des cristaux de cire et/ou changer leur forme et/ou les empêcher de se former. Une taille de cristaux la plus faible possible est préférée car elle minimise les risques de bouchage ou de colmatage de filtre.
[0003] Les agents d'amélioration d'écoulement habituels pour les huiles brutes et les distillats moyens sont des copolymères et terpolymères d'éthylène et d'ester(s) vinylique(s) et/ou d'ester acrylique(s), seuls ou en mélange avec des composés solubles dans l'huile de bas poids moléculaire ou des polymères qui contiennent un ou plusieurs groupements ester, amide, imide, ammonium substitué par au moins une chaine alkyle.
[0004] Outre l'amélioration de l'écoulement de l'huile et du distillat, un autre but des additifs d'amélioration de l'écoulement est d'assurer la dispersion des cristaux de paraffines, de manière à retarder ou empêcher la sédimentation des cristaux de paraffines et donc la formation d'une couche riche en paraffines en fond de récipients, cuves ou réservoirs de stockage. Ces additifs dispersants de paraffines sont dénommés WASA (acronyme du terme anglais *wax anti-settling additive*).
[0005] Les résines alkylphénol-aldéhyde issues de la condensation d'alkylphénol et d'aldéhyde sont connues de longue date comme agents d'amélioration de l'écoulement pour huiles minérales : voir par exemple EP 311 452 qui décrit des produits de condensation d'au moins 80 % mol de dialkylphénols et d'aldéhydes ayant de 1 à 30 atomes de carbone ; EP0857776 qui décrit l'utilisation de résines alkylphénol-aldéhyde dans laquelle les groupements alkyle de l'alkylphénol ont de 4 à 12 atomes de carbone et l'aldéhyde de 1 à 4 atomes de carbone et ne contenant pas plus de 10 % mol d'alkylphénols ayant plus d'un groupe alkyle, en association avec des copolymères ou terpolymères éthylène /ester vinylique pour améliorer la fluidité d'huiles minérales ; EP1584673 qui décrit des résines alkylphénol-aldéhyde de Mn entre 1000 et 3000 issues de la condensation d'un aldéhyde en C1-C4 et d'un mélange d'alkylphénols majoritaire en monoalkylphénol, le groupement alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, destinées à améliorer les propriétés d'écoulement à froid de compositions de carburants .
[0006] Des résines alkylphénol-aldéhyde modifiées ont également été proposées comme additifs pour améliorer l'écoulement à froid d'huiles minérales: EP1767610 décrit des résines alkylphénol dont la réaction de condensation avec les aldéhydes est menée en présence d'acides gras ayant de 2 à 50 atomes de carbone, ou leurs dérivés, tels que des esters.
[0007] Récemment, la société demanderesse dans les demandes de brevet ayant les numéros de dépôt FR2010/61193 et PCT/IB2011/055863 a proposé de nouvelles résines alkylphénol-aldéhyde modifiées, utilisables pour améliorer la stabilité à froid de carburants et combustibles hydrocarbonés liquides et, plus particulièrement, en limitant la sédimentation à basse température des paraffines contenues dans lesdits carburants et combustibles.
[0008] Ces résines alkylphénol-aldéhyde modifiées sont susceptibles d'être obtenues par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde

- avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ;
- et au moins un composé hydrocarboné ayant au moins un groupement alkylmonoamine ou alkylpolyamine (i.e ayant plusieurs groupements amine) ayant entre 4 et 30 atomes de carbone,

ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde étant elle-même susceptible d'être obtenue par condensation

- d'au moins un alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence un monoalkylphénol,
- avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone.

[0009] Dans la continuité de ses travaux, la société demanderesse a découvert qu'une combinaison spécifique de telles résines d'alkylphénol-aldéhyde modifiées avec au moins un additif de filtrabilité spécifique permet d'améliorer davantage les propriétés à froid, en particulier la tenue à froid des carburants et des combustibles liquides hydrocarbonés. La société demanderesse a, notamment, découvert une composition d'additifs permettant de diminuer la température limite de filtrabilité tout en maintenant l'effet dispersant et/ou anti-sédimentation des résines d'alkylphénol-aldéhyde modifiées décrites dans les demandes de brevet FR2010/61193 et PCT/IB2011/055863.

[0010] Le but de la présente invention consiste à proposer des compositions d'additifs pour améliorer la tenue à froid des carburants et des combustibles liquides hydrocarbonés, en particulier, dont la plage de température d'ébullition est comprise entre 100 et 500°C, voire au-delà de 500°C.

[0011] Un autre but de la présente invention consiste à proposer des compositions d'additifs améliorées pour diminuer la température limite de filtrabilité tout en limitant la sédimentation des paraffines.

[0012] La présente invention vise également une composition d'additifs apte à être ajoutée à des carburants et des combustibles liquides hydrocarbonés comprenant au moins un additif de filtrabilité additionnel pour diminuer la température limite de filtrabilité sans affecter l'efficacité de la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée sur la dispersion et/ou la sédimentation des paraffines.

[0013] La présente invention, vise en particulier, une composition de carburants et des combustibles hydrocarbonés liquides ayant une température limite de filtrabilité (selon la norme NF EN 116) basse, avantageusement inférieure ou égale à -25°C, de préférence inférieure ou égale à -27°C, plus préférentiellement inférieure ou égale à -28°C et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à -29°C.

[0014] La présente invention vise également une composition de carburants et des combustibles hydrocarbonés liquides ayant un volume de sédimentation selon le test ARAL inférieur à 10mL et/ou un delta de TLF avant / après sédimentation (selon la norme NF EN 116) inférieur ou égal à 1°C et/ou un delta de PTR avant / après sédimentation (selon la norme NF EN 23015) inférieur ou égal à 1°C.

RESUME DE L'INVENTION

[0015] Selon l'invention ce but est atteint par une composition d'additifs, telle que décrite à la revendication 1, comprenant :

- au moins une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée susceptible d'être obtenue par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde

    - avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone;
    - et au moins un composé hydrocarboné ayant au moins un groupement alkylmonoamine ou alkylpolyamine (alkylamine), ayant entre 4 et 30 atomes de carbone,

    ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde étant elle-même susceptible d'être obtenue par condensation

    - d'au moins un alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence un monoalkylphénol,
    - avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et

- au moins un additif de filtrabilité choisi parmi :

    - les homopolymères de (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{40}, de préférence les polyacrylates d'alkyle en C_8 à C_{24},
    - les sels d'ammonium de mono ou polyacide carboxylique comprenant au moins une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée et ayant entre 4 et 30 atomes de carbone. Un mode de réalisation vise une composition d'additifs comprenant :

- au moins la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée,

- au moins un premier additif de filtrabilité choisi parmi les homopolymères de (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{40}, de préférence les polyacrylates d'alkyle en C_8 à C_{24} et,
- au moins un second additif de filtrabilité choisi parmi :

    ◦ les terpolymères de (méth)acrylate d'alkyle en C_4 à C_{22}, d'alpha-oléfine en C_{20} à C_{24} et de maléimide N-substitué par une chaine hydrocarbonée ayant entre 4 et 30 atomes de carbone,
    ◦ les sels d'ammonium de mono ou polyacide carboxylique comprenant au moins une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée et ayant entre 4 et 30 atomes de carbone.

[0016] Selon un développement, les sels d'ammonium sont des sels d'ammonium de mono ou polyacide carboxylique comprenant au moins une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, ayant entre 4 et 30 atomes de carbone et, d'amine grasse et/ou d'amine grasse éthoxylée.

[0017] Selon un autre développement, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins un alkylphénol substitué en para, de préférence à partir du p-nonylphénol.

[0018] En particulier, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins un aldéhyde et/ou une cétone choisi parmi le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le 2-éthyl hexanal, le benzaldéhyde, l'acétone, et de préférence à partir d'au moins le formaldéhyde.

[0019] Selon une variante, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins une alkylamine ayant au moins un groupement amine primaire, et avantageusement au moins un composé dont tous leurs groupements amine sont des amines primaires.

[0020] Selon une autre variante, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir de p-nonylphénol, de formaldéhyde et d'au moins un composé hydrocarboné ayant au moins un groupement alkylmonoamine ou alkylpolyamine.

[0021] En particulier, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins une alkylamine à chaîne grasse ou d'un mélange d'alkylamines à chaîne grasse, et de préférence d'alkylamine(s) ayant un nombre d'atomes de carbone entre 12 et 24, de préférence entre 12 et 22.

[0022] Selon une variante, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée a une viscosité à 50°C mesurée à l'aide d'un rhéomètre dynamique à une vitesse de cisaillement de 100 s^{-1} sur une solution de ladite résine diluée avec 30% en masse d'un solvant aromatique comprise entre 1000 et 10 000 mPa.s, de préférence 1 500 et 6 000 mPa.s et avantageusement entre 2 500 et 5 000 mPa.s.

[0023] Un autre objet de l'invention concerne une composition d'additifs comprenant en plus au moins un additif de filtrabilité additionnel choisi parmi les copolymères et les terpolymères d'éthylène et d'ester vinylique et/ou d'ester acrylique (EVA et/ou EVP).

[0024] Selon un développement, l'additif de filtrabilité additionnel est choisi parmi les copolymères d'éthylène et d'ester vinylique (EVA).

[0025] Un autre objet de l'invention concerne également l'utilisation d'une composition d'additifs selon l'invention, dans un carburant ou un combustible liquide hydrocarboné pour améliorer les propriétés à froid, en particulier pour diminuer la température de filtrabilité (TLF) mesurée selon la norme NF EN 116, sans affecter l'efficacité de la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée sur la dispersion et/ou la sédimentation des paraffines.

[0026] Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une composition selon l'invention, dans les carburants et combustibles liquides hydrocarbonés, pour améliorer les propriétés à froid de carburants et combustibles liquides hydrocarbonés.

[0027] En particulier, l'utilisation d'une telle composition, pour diminuer à la fois la température limite de filtrabilité et la dispersion de paraffines et/ou limiter la sédimentation des paraffines dans les carburants et combustibles liquides hydrocarbonés.

[0028] Selon une variante, les carburants et/ou combustibles ont un domaine d'ébullition allant de 120 à 500°C, de préférence 140 à 400°C, et avantageusement, sont choisis parmi les carburants jet, les gazoles, les carburants diesel, le fioul domestique et le fioul lourd.

[0029] Enfin, la présente invention concerne une composition de carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides dont la plage de températures d'ébullition est majoritairement comprise entre 100 et 500°C comprenant :

- une proportion majoritaire de composés hydrocarbonés et/ou d'huiles végétales et/ou animales et/ou leurs esters d'huiles et/ou des biodiesels d'origine animale et/ou végétale, et
- une proportion minoritaire, comprise entre 5 et 5 000 ppm massique, d'au moins une composition selon l'invention.

EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

[0030] D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes

particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs.

[0031] Selon un premier mode de réalisation particulier, une composition d'additifs comprend au moins une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée et au moins un additif de filtrabilité.

[0032] On entend par additif de filtrabilité un additif facilitant la germination, limitant la croissance des cristaux de paraffines et améliore ainsi l'écoulement des carburants et combustibles hydrocarbonés liquides, notamment en diminuant leur température de filtrabilité (TLF). Ces additifs de filtrabilité sont également appelés additifs de TLF ou additif CFI (acronyme du terme anglais *Cold Flow Improver*).

[0033] La résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est obtenue par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde :

- avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone;
- et au moins un composé hydrocarboné ayant au moins un groupement alkylmonoamine ou alkylpolyamine ayant entre 4 et 30 atomes de carbone, dénommé dans ce qui suit « alkylamine » pour des raisons de simplification et de clarté.

[0034] La résine de condensation alkylphénol-aldéhyde est elle-même obtenue par condensation :

- d'au moins un alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence un monoalkylphénol,
- avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone.

[0035] La résine alkylphénol-aldéhyde modifiée selon l'invention est, avantageusement, obtenue à partir d'au moins un alkylphénol substitué en para. On utilisera de préférence, le nonylphénol.

[0036] Le nombre moyen de noyaux phénoliques par molécule de résine nonylphénol-aldéhyde préféré est, de préférence, supérieur à 6 et inférieur ou égal à 25 et, plus préférentiellement compris entre 8 et 17, et encore plus préférentiellement entre 9 et 16, noyaux phénoliques par molécule. Le nombre de noyaux phénoliques peut être déterminé par résonance magnétique nucléaire (RMN) ou chromatographie à perméation de gel (GPC).

[0037] Selon une variante, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée peut être obtenue à partir d'au moins un aldéhyde et/ou une cétone choisi parmi le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le 2-éthyl-hexanal, le benzaldéhyde, l'acétone, de préférence au moins le formaldéhyde.

[0038] Selon une variante préférée, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est obtenue à partir d'au moins une alkylamine ayant au moins un groupement amine primaire. En particulier, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée peut avantageusement être obtenue à partir d'au moins une alkylamine ayant au moins un groupement amine primaire et au moins un composé dont tous leurs groupements amine sont des amines primaires. L'alkylamine est, de préférence, une alkylamine à chaîne grasse ayant entre 12 et 24 atomes de carbone, de préférence entre 12 et 22 atomes de carbone.

[0039] Selon une autre variante préférée, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est obtenue à partir d'au moins une alkylamine ayant au moins un groupement amine primaire et comprenant une chaîne grasse ayant entre 12 et 24 atomes de carbone, de préférence entre 12 et 20 atomes de carbone.

[0040] Les alkylamines commerciales ne sont en général pas des composés purs mais des mélanges. Parmi les alkylamines commercialisées qui conviennent, on peut notamment citer les alkylamines à chaîne grasse commercialisées sous les dénominations : Noram®, Trinoram®, Duomeen®, Dinoram®, Trinoram®, Triameen®, Armeen®, Polyram®, Lilamin® et Cemulcat®.

[0041] On peut citer à titre d'exemple préféré, la Trinoram S qui est une dipropylènetriamine de suif, connue également sous la dénomination N-(Tallowalkyl)dipropylenetriamine.

[0042] La viscosité de la résine de condensation alkylphénol-aldéhyde modifiée, diluée avec 30% en masse de solvant aromatique mesurée à 50°C à l'aide d'un rhéomètre dynamique avec une vitesse de cisaillement de 100 s^{-1} est, de préférence, comprise entre 1000 et 10 000 mPa.s, de préférence entre 1500 et 6000 mPa.s, et avantageusement entre 2500 et 5000 mPa.s.

[0043] L'additif de filtrabilité est choisi parmi :

- les terpolymères de (méth)acrylate d'alkyle en C_4 à C_{22}, de préférence en C_{18} à C_{22}, d'alpha-oléfine en C_{20} à C_{24} et de maléimide N-substitué par une chaine hydrocarbonée ayant entre 4 et 30, de préférence entre 14 et 20, plus préférentiellement entre 16 et 18 atomes de carbone, étant entendu que la structure maléimide N-substitué fermée peut également, selon les conditions d'utilisation ou de stockage, s'ouvrir pour se présenter sous une structure amide/ sel d'ammonium ou diamide ouverte,
- les homopolymères de (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{40}, de préférence les polyacrylates d'alkyle en C_1 à C_{40},

plus préférentiellement en C_8 à C_{24},

◦ les sels d'ammonium de mono ou polyacide carboxylique comprenant au moins une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée et ayant entre 4 et 30 atomes de carbone.

[0044] L'additif de filtrabilité est, par exemple, un terpolymère statistique de méthacrylate de stéaryle, d'alpha-oléfine en C_{20}-C_{24} et de N-suif maléimide (densité à 15°C : 890-930 kg/m3 - point éclair : > 55°C (NF EN ISO 22719) ; température d'auto-inflammation : >450°C environ, commercialisé par la société Total Additifs & Carburants Spéciaux sous la dénomination TP.

[0045] L'additif de filtrabilité est, plus préférentiellement choisi parmi :

◦ les homopolymères de (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{40}, de préférence les polyacrylates d'alkyle en C_1 à C_{40}, plus préférentiellement en C_8 à C_{24},

◦ les sels d'ammonium de mono ou polyacide carboxylique comprenant au moins une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée et ayant entre 4 et 30 atomes de carbone.

[0046] Les homopolymères de (méth)acrylate d'alkyle ont, de préférence, une masse moléculaire moyenne en poids Mw comprise entre 5 000 et 20 000, de préférence comprise entre 7 000 et 19 000, encore plus préférentiellement entre 10 000 et 19 000. La masse moléculaire moyenne peut classiquement être mesurée avec un détecteur viscosimétrique ou par calibration avec un étalon, par exemple du polyméthacrylate de méthyle ou du polystyrène.

[0047] Les sels d'ammonium sont, avantageusement, des sels d'ammonium de mono ou polyacide carboxylique comprenant au moins une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, ayant de 4 à 30 atomes de carbone, de préférence de 10 à 24 atomes de carbone et, d'amine grasse et/ou d'amine grasse éthoxylée.

[0048] Les amines grasses peuvent éventuellement être hydrogénées et/ou contenir un ou plusieurs motifs d'oxyde d'éthylène (amine éthoxylée).

[0049] Les amines grasses ont généralement une longueur de chaîne hydrocarbonée saturée ou insaturée variant de 4 à 30 atomes de carbone, éventuellement hydrogénée.

[0050] A titre d'exemple, on peut citer les amines grasses de suif, majoritairement en C_{16}-C_{18}, éventuellement hydrogénées et pouvant contenir de 3 à 8 motifs d'oxyde d'éthylène, de préférence de 5 à 7 motifs d'oxyde d'éthylène.

[0051] Le rapport massique résine alkylphénol-aldéhyde modifiée : additif de filtrabilité est compris entre 1:99 et 99:1, de préférence entre 90:10 et 10:90, plus préférentiellement entre 70:30 et 30:70.

[0052] La composition d'additifs peut également comprendre un ou plusieurs agents solvants ou dispersants. A titre d'exemple, l'agent solvant ou dispersant est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques et/ou aromatiques ou les mélanges d'hydrocarbures, par exemple les fractions d'essence, du kérosène, le décane, le pentadécane, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, les mélanges de solvants commerciaux comme Solvarex 10, Solvarex 10 LN, Solvent Naphta, Shellsol AB, Shellsol D, Solvesso 150, Solvesso 150 ND, Solvesso 200, Exxsol, ISOPAR.

[0053] La concentration massique de la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée dans la composition d'additifs peut, avantageusement, varier de 1 à 99,5%, de préférence de 5 à 95%, plus préférentiellement de 10 à 90% et encore plus préférentiellement de 30 à 90%.

[0054] La concentration massique l'additif de filtrabilité dans la composition d'additifs peut avantageusement varier de 0,5 à 99 %, de préférence, de 1 à 70% et, plus préférentiellement, de 1 à 50% et plus préférentiellement de 1 à 30%.

[0055] On peut également ajouter dans la composition d'additifs des adjuvants de dissolution polaires, comme le 2-éthylhexanol, le décanol, l'isodécanol et/ou l'isotridécanol.

[0056] Outre les additifs mentionnés ci-dessus, à savoir les résines alkylphénol-aldéhyde modifiées et l'additif de filtrabilité, d'autres additifs peuvent également être ajoutés dans la composition d'additifs tels que les agents inhibiteurs de corrosion, les additifs de détergence, les agents anti-trouble, les additifs améliorant la conductivité, les colorants, les réodorants, les additifs de lubrifiance ou d'onctuosité...

[0057] Parmi ces autres additifs, on peut citer particulièrement :

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'aroyle, de préférence le peroxyde de benzyle, et les peroxydes d'alkyle, de préférence le peroxyde de di ter-butyle ;

b) les additifs anti-mousse, notamment (mais non limitativement) choisis parmi les polysiloxanes, les polysiloxanes oxyalkylés, et les amides d'acides gras issus d'huiles végétales ou animales ; des exemples de tels additifs sont donnés dans EP0663000, EP0736590 ;

c) les additifs détergents et/ou anti-corrosion, notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les amines, les succinimides, les alkénylsuccinimides, les polyalkylamines, les polyalkyles polyamines et les polyétheramines, les sels d'ammonium quaternaire ; des exemples de tels additifs sont donnés dans EP0938535 ; US2012/0010112 et WO2012/004300.

d) les additifs de lubrifiance ou agent anti-usure, notamment (mais non limitativement) choisi dans le groupe constitué par les acides gras et leurs dérivés ester ou amide, notamment le monooléate de glycérol, et les dérivés d'acides carboxyliques mono- et polycycliques ; des exemples de tels additifs sont donnés dans les documents suivants: EP0680506, EP0860494, WO1998/004656, EP0915944, FR2772783, FR2772784 ;

e) 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 EP0071513, EP0100248, FR2528051, FR2528423, EP0112195, EP172758, EP0271385, EP0291367 ;

f) les additifs d'anti-sédimentation et/ou dispersants de paraffines notamment (mais non limitativement) choisis dans le groupe constitué par les copolymères acide (méth)acrylique/(méth)acrylate d'alkyle amidifié par une polyamine, les alkénylsuccinimides de polyamine, les dérivés d'acide phtalamique et d'amine grasse à double chaîne ; des résines alkyl phénol/aldéhyde différentes des résines alkylphénol/aldéhyde selon l'invention ; des exemples de tels additifs sont donnés dans EP0261959, EP0593331, EP0674689, EP0327423, EP0512889, EP0832172, US2005/0223631, US5998530, WO1993/014178 ;

g) les additifs polyfonctionnels d'opérabilité à froid choisis notamment dans le groupe constitué par les polymères à base d'oléfine et de nitrate d'alkényle tels que décrits dans EP0573490 ;

h) d'autres additifs améliorant la tenue à froid et la filtrabilité (CFI), tels que les copolymères éthylène/vinyl acétate (EVA) et/ou éthylène/vinyl propionate (EVP), les terpolymères éthylène/acétate de vinyle/versatate de vinyle (E/VA/VEOVA) ; les copolymères anhydride maléique/alkyl(méth)acrylate amidifiés susceptibles d'être obtenus par réaction d'un copolymère anhydride maléique/alkyl(méth)acrylate et d'une alkylamines ou polyalkylamine ayant une chaîne hydrocarbonée de 4 à 30 atomes de carbone, de préférence, de 12 à 24 atomes de carbone ; les copolymères d'alpha-oléfine/anhydride maléique amidifiés susceptibles d'être obtenus par réaction d'un copolymère d'alpha-oléfine/anhydride maléique et d'une alkylamine ou polyalkylamine, l'alpha-oléfine pouvant être choisi parmi les alpha-oléfine en C_{12}-C_{40}, de préférence, en C_{16}-C_{20} et l'alkylamine ou la polyalkylamine ayant, avantageusement, une chaîne hydrocarbonée de 4 à 30 atomes de carbone, de préférence de 12 à 24 atomes de carbone,

i) les anti-oxydants de type phénoliques encombrés ou aminés de type paraphénylène diamine alkylés ;

j) les passivateurs de métaux, tels que les triazoles, les benzotriazoles alkylés ;

k) les séquestrants de métaux comme la disalicylidène propane diamine (DMD)

l) les neutralisateurs d'acidité tels que les alkylamines cycliques

[0058] Les compositions d'additifs sont, par exemple, préparée en solubilisant ou en dispersant chaque constituant, séparément ou en mélange, avec un ou plusieurs agents solvants ou dispersants décrits précédemment.

[0059] Selon un second mode de réalisation particulier, la composition d'additifs comprend :

- au moins la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée,
- au moins un premier additif de filtrabilité choisi parmi les homopolymères de (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{40}, de préférence les polyacrylates d'alkyle en C_1 à C_{40}, plus préférentiellement en C_8 à C_{24} et,
- au moins un second additif de filtrabilité choisi parmi :
    - ◦ les terpolymères de (méth)acrylate d'alkyle en C_4 à C_{22}, de préférence en C_{18} à C_{22}, d'alpha-oléfine en C_{20} à C_{24} et de maléimide N-substitué par une chaine hydrocarbonée ayant entre 4 et 30, de préférence entre 14 et 20, plus préférentiellement entre 16 et 18 atomes de carbone, étant entendu que la structure maléimide N-substitué fermée peut également, selon les conditions d'utilisation ou de stockage, s'ouvrir pour se présenter sous une structure amide/sel d'ammonium ouverte, ou contenir une certaine proportion de diamides selon les conditions opératoires retenues,
    - ◦ les sels d'ammonium de mono ou polyacide carboxylique comprenant au moins une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée et ayant entre 4 et 30 atomes de carbone.

[0060] Le second mode de réalisation particulier est identique au premier mode de réalisation particulier, à l'exception du fait que la composition comprend au moins le premier additif de filtrabilité et au moins le second additif de filtrabilité. En particulier, les résines alkylphénol-aldéhyde modifiée, les terpolymères de (méth)acrylate d'alkyle et les sels d'ammonium sont tels que décrits dans le premier mode de réalisation particulier.

[0061] Le rapport massique *résine alkylphénol-aldéhyde modifiée:premier et second additifs de filtrabilité* est avantageusement compris entre 1:99 et 99:1, de préférence, entre 10:90 et 90:10 et, plus préférentiellement, entre 30:70 et 70:30. En particulier, le rapport massique premier additif de filtrabilité : second additif de filtrabilité est avantageusement compris entre 1:99 et 99:1, de préférence, entre 10:90 et 90:10 et, plus préférentiellement, entre 70:30 et 30:70.

[0062] La concentration massique de la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée dans la composition d'additifs peut avantageusement varier de 1 à 99%, de préférence, de 5 à 95%, plus préférentiellement de 10 à 90% et encore plus

préférentiellement de 30 à 90%.

[0063] La concentration massique du premier additif de filtrabilité dans la composition d'additifs peut avantageusement varier de 0,5 à 99 %, de préférence, de 1 à 70% et, plus préférentiellement, de 1 à 50% et plus préférentiellement de 1 à 30%.

[0064] La concentration massique du second additif de filtrabilité dans la composition d'additifs peut avantageusement varier de 0,5 à 99 %, de préférence, de 1 à 70%, plus préférentiellement, de 1 à 50% et plus préférentiellement de 1 à 30%.

[0065] La composition d'additifs selon les premier et second modes de réalisation particuliers peut être utilisée dans un carburant ou un combustible liquide hydrocarboné comprenant, de préférence, au moins un additif de filtrabilité additionnel choisi parmi les copolymères et les terpolymères d'éthylène et d'ester vinylique et/ou acrylique, pour améliorer les propriétés à froid, en particulier la température de filtrabilité (TLF) mesurée selon la norme NF EN 116, sans affecter l'efficacité de la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée sur la dispersion et/ou la sédimentation des paraffines.

[0066] Dans ces précédents travaux (FR2010/61193 et PCT/IB2011/055863), la demanderesse avait observé un effet anti-sédimentation produit par le mélange d'un additif de filtrabilité additionnel choisi parmi les copolymères et les terpolymères d'éthylène et d'ester vinylique et/ou d'ester acrylique avec au moins une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée telle que décrite ci-dessus. Les inventeurs ont maintenant mis en évidence un effet supplémentaire dit « booster » de TLF par addition à la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée, d'un ou de plusieurs additif(s) de filtrabilité sélectionné(s) tel(s) que décrit ci-dessus. Cet effet est d'autant plus remarquable qu'il apporte audit mélange additif dispersant/résine modifiée, un effet supplémentaire avantageux sur la TLF, sans affecter l'effet anti-sédimentation apporté par la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée. Cet effet n'est pas observé pour tous les additifs de filtrabilité. L'activité dispersante des paraffines apportée par la combinaison de l'additif de filtrabilité additionnel et de la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est maintenue dans les compositions d'additifs selon les premier et second modes de réalisation particuliers. Ainsi, la sélection particulière des additifs de filtrabilité permet de diminuer la TLF et de limiter la sédimentation des paraffines cristallisées dans un carburant ou un combustible liquide hydrocarboné, à basse température.

[0067] L'additif de filtrabilité additionnel est, de préférence, choisi parmi les copolymères ou terpolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle et/ou de propionate de vinyle et/ou de versatate de vinyle ; d'éthylène et/ou d'(alkyl)acrylates et/ou d'(alkyl)méthacrylates, étant entendu que le groupement alkyle des (alkyl)acrylates et des (alkyl)méthacrylates contient avantageusement de 1 à 40 atomes de carbone, de préférence, de 16 à 24 atomes de carbone, pris seuls ou en mélange.

[0068] Les copolymères et les terpolymères d'éthylène et d'ester vinylique et/ou d'ester acrylique ont, avantageusement, des masses moléculaires moyennes en poids M_w variant de 1000 à 20 000 g/mol, de préférence de 2000 à 10 000 g/mol.

[0069] A titre d'exemple d'additifs de filtrabilité additionnel de type copolymères, on peut citer les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) ayant, de préférence, des masses moléculaires moyennes en poids M_w variant de 1000 à 20 000 g/mol, de préférence de 2000 à 10 000 g/mol. A titre d'exemples de terpolymères, on peut citer ceux qui sont décrits dans EP 1 692 196, WO09/106743 et WO09/106744.

[0070] L'additif de filtrabilité additionnel peut être présent dans le carburant ou combustible hydrocarboné liquide en quantité allant avantageusement de 1 à 1 000ppm, de préférence, de 5 à 500ppm, plus préférentiellement de 5 à 150ppm et encore plus préférentiellement de 5 à 135ppm.

[0071] Selon un troisième mode de réalisation particulier de l'invention, la composition d'additifs telle que décrite précédemment dans les premier et second modes de réalisation comprend en plus au moins un dispersant de filtrabilité améliorant l'écoulement à froid, en particulier, un additif de filtrabilité additionnel choisi parmi les copolymères et les terpolymères d'éthylène et d'ester vinylique et/ou d'ester acrylique. L'additif de filtrabilité additionnel est tel que décrit ci-dessus.

[0072] La composition d'additifs selon le troisième mode de réalisation peut être utilisée dans les carburants et combustibles liquides hydrocarbonés, pour améliorer les propriétés à froid de carburants et combustibles liquides hydrocarbonés, en particulier, ceux tels que décrit ci-dessus.

[0073] La composition d'additifs selon le troisième mode de réalisation est, particulièrement adaptée pour diminuer à la fois la température limite de filtrabilité (TLF) et la dispersion de paraffines et/ou limiter la sédimentation des paraffines dans les carburants et combustibles liquides hydrocarbonés.

[0074] La composition d'additifs selon le troisième mode de réalisation peut être utilisée comme additifs pour améliorer les propriétés à froid d'huiles combustibles et de distillats d'huiles d'origine pétrolière et/ou d'origine renouvelable, et plus particulièrement des distillats moyens dont la plage de température d'ébullition est majoritairement comprise entre 100 et 500°C. Les distillats moyens visés par l'invention présentent en particulier une TLF selon la norme EN 116 comprise entre -30°C et +15°C, de préférence entre - 30°C et 0°C et plus préférentiellement entre -30°C et -20°C. Cette composition d'additifs est particulièrement efficace pour les carburants et/ou combustibles qui ont un domaine d'ébullition allant de 120 à 500 °C, de préférence de 140 à 400 °C, et avantageusement, choisis parmi les carburants jet, les gazoles, les carburants diesel, le fioul domestique et le fioul lourd.

[0075] Un autre objet de l'invention concerne une composition de carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides dont la plage de températures d'ébullition est majoritairement comprise entre 100 et 500°C, de préférence entre 120 à

500 °C, plus préférentiellement de 140 à 400 °C, et avantageusement, choisis parmi les carburants jet, les gazoles, les carburants diesel, le fioul domestique et le fioul lourd.

[0076] La composition de carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides comprend :

- une proportion majoritaire de composés hydrocarbonés et/ou d'huiles végétales et/ou animales et/ou leurs esters d'huiles et/ou des biodiesels d'origine animale et/ou végétale, et
- une proportion minoritaire d'au moins une composition telle que décrite dans l'une quelconque des modes de réalisation particulier décrits précédemment.

[0077] On entend par proportion majoritaire, une proportion massique avantageusement supérieure ou égale à 97%, de préférence supérieure ou égale à 98%, plus préférentiellement supérieure ou égale à 99%.

[0078] On entend par proportion minoritaire, une proportion avantageusement comprise entre 5 et 5000ppm massique, de préférence entre 5 et 1000ppm, plus préférentiellement entre 50 et 3000ppm et encore plus préférentiellement entre 5 et 500ppm.

[0079] Avantageusement, la composition de carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides, comprend une proportion minoritaire d'au moins une composition telle que décrite dans le troisième mode de réalisation c'est-à-dire avec l'additif de filtrabilité additionnel.

[0080] La résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est avantageusement présente dans le carburant ou combustible hydrocarboné liquide en une quantité allant de 0,5 à 2 000 ppm, de préférence de 0,5 à 500 ppm, plus préférentiellement de 0,5 à 100ppm, encore plus préférentiellement de 1 à 70 ppm

[0081] L'additif de filtrabilité ou les premier et second additifs de filtrabilité sont avantageusement présents dans le carburant ou combustible hydrocarboné liquide en une quantité allant, respectivement, de 0,5 à 2 000 ppm, de préférence de 0,5 à 500 ppm, plus préférentiellement de 0,5 à 100ppm et encore plus préférentiellement de 1 à 70 ppm.

[0082] L'additif de filtrabilité additionnel est avantageusement présent dans le carburant ou combustible hydrocarboné liquide en une quantité allant de 1 à 1 000 ppm, de préférence de 50 à 500 ppm, plus préférentiellement de 100 à 400ppm et encore plus préférentiellement de 50 à 400ppm.

[0083] Chacun des autres additifs décrits ci-dessus peuvent être présents dans le carburant ou combustible hydrocarboné liquide en quantité allant de 0,5 à 1 000 ppm, de préférence de 1 à 500 ppm, encore plus préférentiellement de 1 à 400ppm.

[0084] Leur température de cristallisation commençante T_{cc} du carburant ou combustible hydrocarboné liquide mesurée par Analyse Calorimétrique Différentielle est souvent supérieure ou égale à -20°C, en général comprise entre -15°C et +10°C.

[0085] Ces distillats peuvent, par exemple, être choisis parmi les distillats obtenus par distillation directe d'hydrocarbures bruts, les distillats sous vide, les distillats hydrotraités, des distillats issus du craquage catalytique et/ou de l'hydrocraquage de distillats sous vide, les distillats résultant de procédés de conversion type ARDS (par désulfuration de résidu atmosphérique) et/ou de viscoréduction, les distillats issus de la valorisation des coupes Fischer Tropsch, les distillats résultant de la conversion BTL (acronyme du terme anglais *biomass to liquid*) de la biomasse végétale et/ou animale, et/ou leurs mélanges.

[0086] Les carburants et combustibles liquides hydrocarbonés peuvent également contenir des distillats issus des opérations de raffinage plus complexes que ceux issus de la distillation directe des hydrocarbures. Les distillats peuvent, par exemple, provenir des procédés de craquage, hydrocraquage et/ou craquage catalytique et des procédés de viscoréduction.

[0087] Les carburants et combustibles liquides hydrocarbonés peuvent également contenir de nouvelles sources de distillats, parmi lesquelles on peut notamment citer :

- les coupes les plus lourdes issues des procédés de craquage et de viscoréduction concentrées en paraffines lourdes, comprenant plus de 18 atomes de carbone,
- les distillats synthétiques issus de la transformation du gaz tels que ceux issus du procédé Fischer Tropsch,
- les distillats synthétiques résultant du traitement de la biomasse d'origine végétale et/ou animale, comme notamment le NexBTL,
- et les huiles végétales et/ou animales et/ou leurs esters, tels que les esters méthyliques ou éthyliques d'huiles végétales (EMHV, EEHV)
- les huiles végétales et/ou animales hydrotraitées et/ou hydrocraquées et/ou hydrodéoxygénées (HDO)
- ou encore les biodiesels d'origine animale et/ou végétale.

[0088] Ces nouvelles bases carburants et combustibles peuvent être utilisées seules ou en mélange avec des distillats moyens pétroliers classiques comme base carburant type diesel et/ou base de fioul domestique. Elles comprennent en général de longues chaînes paraffiniques supérieures ou égales à 10 atomes de carbone et, préférentiellement de C_{14}

à C_{30}.

[0089] En général, la teneur en soufre des compositions de carburants et combustibles liquides hydrocarbonés est inférieure à 5000 ppm, de préférence inférieure à 500 ppm, et plus préférentiellement inférieure à 50 ppm, voire même inférieure à 10 ppm et avantageuse sans soufre, notamment pour les carburants de type gazole.

EXEMPLES

Exemple 1 Synthèse de résines alkylphénol-aldéhyde modifiées par réaction de Mannich

[0090] Dans une première étape, on prépare plusieurs résines alkylphénol-aldéhyde par condensation de para-nonylphénol et de formaldéhyde (par exemple selon le mode opératoire décrit dans EP 857 776) de viscosités à 50°C (mesurées à 50°C à l'aide d'un rhéomètre dynamique avec une vitesse de cisaillement de 10 s^{-1} sur la résine diluée avec 30% en masse de solvant aromatique (Solvesso 150) comprises entre 1800 et 4800 mPa.s.

[0091] Dans une seconde étape, les résines alkylphénol-aldéhyde issues de la première étape sont modifiées par réaction de Mannich par ajout de formol et d'alkyl (poly)amine primaire (par exemple une alkylpolyamine ayant une chaîne alkyle en C12 (commercialisée sous la dénomination Noram® C) pour la résine (1 A).

[0092] Les caractéristiques des résines obtenues sont réunies dans le tableau 1 ci-dessous: alkylamine utilisée, taux de matières sèches, viscosité à 50°C (mesurée sur résine diluée avec 30 % massique de Solvesso 150, vitesse cisaillement 10 s^{-1}.

Tableau 1

N° résine	alkylamine utilisée	Matières sèches (1g-30min-200°C)	Viscosité à 50°C (mPa.s)	Nombre moyen de noyaux phénoliques par molécule de résine
1A	Noram C	72,2%	3700	8,0
2A	Trinoram S	70,30%	3675	4,1
2B	Trinoram S	70,20%	1950	1,4
2C	Trinoram S	70,10%	4855	14,1
2D	Trinoram S	69,80%	4590	16,5
2E	Trinoram S	69,00%	3180	10,1
2F	Trinoram S	70,10%	4990	15,5
3A	Noram SH	72,80%	2485	3,7

Exemple 2-Tests de sédimentation ARAL

[0093] On évalue chacune des résines alkylphénol-aldéhyde modifiées de l'exemple 1 en tant qu'additif anti-sédimentation ou WASA seule (i-e non associée avec un autre composant dispersant WASA) dans un gazole moteur (GOM 1) additivé avec 300 ppm massique d'un additif de TLF qui est un EVA, en solution à 70% en masse dans un solvant aromatique (type Solvesso 150), commercialisé sous la dénomination CP7936C.

[0094] Chaque résine alkylphénol modifiée est incorporée dans le gazole à une concentration de 70 ppm massique (la résine étant dissoute avec 30 % en masse de solvant, 100 ppm massique de solution à 70% de matière active sont mis en oeuvre).

[0095] A titre comparatif, on évalue également le gazole GOM 1 additivé avec 300 ppm de l'additif de TLF décrit précédemment et la résine alkylphénol- aldéhyde non modifiée (résine 1 comparative de viscosité mesurée à 50°C à l'aide d'un rhéomètre dynamique diluée avec 30% en masse Solvesso 150 égale à 2000 mPa.s).

[0096] Les propriétés d'anti-sédimentation des additifs sont évaluées par l'essai de sédimentation ARAL suivant : 500mL de distillats moyens additivés sont refroidis dans des éprouvettes de 500mL dans une enceinte climatique à -13°C selon le cycle de température suivant : passage de +10°C à -13°C en 4h puis isotherme à -13°C pendant 16h. A la fin de du test, une cotation visuelle de l'aspect de l'échantillon et du volume de phase sédimentée est effectuée, puis les 20% du volume inférieur sont prélevés, pour caractérisation en point de trouble PTR (NF EN 23015) et TLF (NF EN 116). On compare ensuite l'écart de PTR et TLF avant et après sédimentation (i.e. sur les 20% en volume du bas de l'éprouvette), plus l'écart est faible, meilleure est la performance de la propriété mesurée PTR, TLF.

[0097] Les résultats sont réunis dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

N° résine ajoutée	Volume de sédiments (mL pour 500 mL d'échantillon)	Cotation visuelle	Mesure TLF (°C) NF EN 116			Mesure PTR (°C) NF EN 23015		
			Avant	Après	Ecart	Avant	Après	Ecart
-			-16					
Résine 1 comparative	115	Léger trouble	-16	-4	-12	-6	4	-10
Résine 1A	90	trouble	-18	-9	-9	-5	0	-5
Résine 2A	35	trouble	-19	-10	-9	-6	-2	-4
Résine 2B	50	trouble	-19	-13	-6	-6	-2	-4
Résine 2C	0	homogène	-18	-19	1	-6	-6	0
Résine 3A	105	Léger trouble	-18	-4	-14	-6	3	-9

[0098] On constate que la résine alkylphénol classique non modifiée (résine 1 comparative) n'est pas performante en anti-sédimentation lorsqu'elle est utilisée seule (i.e. sans ajout de dispersant) tandis que les résines alkylphénol modifiées selon l'invention le sont, la plus performante étant la résine 2C, contenant de la dipropylènetriamine de suif, particulièrement préférée.

[0099] On procède à de nouveaux tests de sédimentation ARAL avec le même gazole dont le taux d'additivation en additif de TLF est inchangé (300 ppm) mais pour lequel le taux d'additivation en résine alklphénol-aldéhyde modifiée (résine 2C) est différent ; là encore, la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est ajoutée dans une solution concentrée à 70 % en masse de matière active (résine) dans 30 % de solvant. A titre comparatif, le gazole GOM 1 additivé avec 300 ppm de l'additif de TLF décrit précédemment et une résine alkylphénol- aldéhyde non modifiée (résine 1 comparative) associée à un dispersant polaire azoté de type dodécénylsuccinique anhydride amidifié avec une dipropylènetriamine de suif.

[0100] Le mélange d'additifs contient 20 % en masse de résine 1 et 80 % en masse de dispersant polaire dodécénylsuccinique anhydride amidifié avec une dipropylènetriamine de suif. Les résultats sont réunis dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Additif(s) WASA utilisé (s)	Résine ajoutée (ppm de solution à 70 %m de matière active)	Cotation visuelle Eprouvette (volume de sédiments en mL sur 500 mL d'échantillon)		Mesure TLF (°C) NF EN 116			Mesure PTR (°C) NF EN 23015		
				Avant	Après	Ecart	Avant	Après	Ecart
Pas de WASA	0			-16					
Résine 2C	75	<5	homogène	-20	-17	-3	-6	-6	0
Résine 1 comparative + dispersant	75	<10	homogène	-18	-17	-1	-7	-6	-1
Résine 2C	50	10		-19	-17	-2	-6	-6	0
Résine 1 comparative+ dispersant	50	<10	homogène	-20	-19	-1	-7	-6	-1
Résine 2C	25	10	homogène	-18	-18	0	-6	-6	0

(suite)

Additif(s) WASA utilisé (s)	Résine ajoutée (ppm de solution à 70 %m de matière active)	Cotation visuelle Eprouvette (volume de sédiments en mL sur 500 mL d'échantillon)		Mesure TLF (°C) NF EN 116			Mesure PTR (°C) NF EN 23015		
				Avant	Après	Ecart	Avant	Après	Ecart
Résine 1 comparative + dispersant	25	125	Trouble au fond	-18	-9	-9	-6	1	-7
Résine 2C	15	15	homogène	-18	-19	1	-6	-5	-1
Résine 1 comparative + dispersant	15	115	Trouble au fond	-16	-7	-9	-6	1	-7

[0101] Ces résultats d'efficacité anti-sédimentation en fonction de la concentration (en matière active) montrent que la résine alkylphénol modifiée 2C selon l'invention est plus performante que l'association résine alkylphénol classique + dispersant (composé azoté polaire) en dessous de 50ppm de matière active.

[0102] On procède à de nouveaux tests de sédimentation ARAL avec la résine 2C dans 2 autres gazoles moteur GOM 2 (gazole de type B5, i.e. contenant 5% volume d'EMHV) et GOM 3 (gazole de type B0 sans EMHV) additivés avec 300 ppm de l'additif de TLF décrit précédemment. Les caractéristiques des gazoles moteur GOM 2 et GOM 3 sont réunies dans le tableau 6 ci-dessous. A titre comparatif, on évalue l'efficacité anti-sédimentation d'une résine alkylphénol-aldéhyde non modifiée (résine 1 comparative) associée à un dispersant composé azoté polaire de type dodécénylsuccinique anhydride avec une dipropylènetriamine de suif ; les résultats sont réunis dans les tableaux 4 (essais dans le GOM 2) et 5 (essais dans le GOM 3)

Tableau 4 : évaluation dans GOM 2

Additif(s) WASA utilisé(s)	Résine ajoutée (ppm de solution à 70 %m de matière active)	Cotation visuelle Eprouvette 500 mL		Mesure TLF (°C) NF EN 116			Mesure PTR (°C) NF EN 23015		
				Avant	Après	Ecart	Avant	Après	Ecart
Résine 1 comparative+ dispersant	112,5	100		-27	-10	17	-4	1	5
Résine 2C	112,5	<5		-21*	-16	5	-4	-4	0
*point dur à -16 °C									

Tableau 5 : évaluation dans GOM 3

Additif(s) WASA utilisé(s)	Résine ajoutée (ppm de solution à 70 %m de matière active)	Cotation visuelle Eprouvette 500 mL		Mesure TLF (°C) NF EN 116			Mesure PTR (°C) NF EN 23015		
				Avant	Après	Ecart	Avant	Après	Ecart
Résine 1 comparative+ dispersant	100	0		-19	-19	0	-7	-7	0
Résine 2C	100	<5		-19	-18	1	-7	-7	0

Tableau 6

GOM	GOM 1	GOM 2	GOM 3
Paraffines totales (%masse)	14,72	12,95	13,56
TLF (°C) NF EN 116	-6	-5	-7
PTE (°C) NF-T60-105	-15	-12	-12
PTR (°C) NF EN 23015	-7	-5	-5
MV15 (kg/m^3) NF EN ISO12185	826,5	829,23	824,77
Teneur en soufre (mg/kg)	18,6	7,80	7,10
Mono Aromatiques (% masse) NF EN 12916	19	15,7	15,7
Di Aromatiques (% masse) NF EN 12916	4	2	1,8
Tri aromatiques (% masse) NF EN 12916	0,3	0,5	0,5
Aromatiques totaux (% masse) NF EN 12916	23,3	18,2	18
Poly Aromatiques (% masse) NF EN 12916	4,3	2,5	2,3
Distillation ASTM D86 (°C)			
0%	157,2	158,6	161,5
5%	178,7	183,7	183,9
10 %	186,9	194	193,3
20 %	207,9	215,4	211,9
30%	229,9	236,1	229,7
40 %	250,1	255,60	248,1
50 %	266,9	273,6	264
60 %	282	289,1	277,9
70%	298,1	303,7	291,1
80%	315,5	319,5	306,7
90%	337,5	337,1	326,9
95%	353,5	350	343,6
100 %	356,9	358,6	354,5
Teneur en EMHV (%vol)	0	5	0

Exemple 3 - Synthèse de compositions carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides

Constituants de départ :

. *Résine alkylphénol-aldéhyde*

[0103]

- Résine 1 comparative et une Résine 2C telle que synthétisée à l'exemple 1

. *Additif de filtrabilité*

[0104]

- Polyacrylate d'alkyle en C_{12}/C_{14}, noté « PA », ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw de 7 000 g/mol mesuré avec un détecteur viscosimétrique et de 13 000 g/mol par calibration avec du polyméthacrylate de méthyle,
- un terpolymère statistique, noté « TP », de méthacrylate de stéaryle, d'alpha-oléfine en C_{20}-C_{24} et de N-suif maléimide (densité à 15°C : 890-930 kg/m3 - point éclair: > 55°C (NF EN ISO 22719); température d'auto-inflammation: >450°C environ ;
- un sel d'ammonium, noté « SA », obtenu par réaction d'un acide polycarboxylique de tall oil (sous-produit important de la mise en pâte kraft de résineux, et particulièrement du pin) majoritairement en C18, modifié avec un anhydride maléique commercialisé sous le nom de TENAX®2012 par la société Meadwestvaco Corporation et d'une amine de di(suif hydrogéné) commercialisée sous le nom Noram2SH ou Duomeen T alkylpolyamine ayant une chaîne alkyle en C16-C18 hydrogénée.

. *Solvant*

[0105]

- solvant aromatique de type Solvesso 150.

- Synthèse de compositions d'additifs T_1 et T_2, A^0_1 à A^0_3 et A_1 à A_6

[0106] Des compositions d'additifs référencées A_1 à A_6 ainsi que cinq compositions d'additifs témoins T_1 et T_2 et A^0_1 à A^0_3 sont obtenues soit par mélange de la résine alkylphénol-aldéhyde Résine 1 non modifiée dans le solvant soit de la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée Résine 2C dans le solvant et, éventuellement, d'un ou plusieurs additifs de filtrabilité selon les proportions définies dans le tableau 7.

Tableau 7

	Concentration massique (%)					Rapport massique	
Réf.	**Résine 2C**	**Résine 1 (comparative)**	**PA**	**TP**	**SA**	**Résine : PA : TP : SA**	**PA : TP : SA**
T_1	0	20	0	0	0	100: 0: 0: 0	-
A^0_1	0	20	6	0	0	76,9: 23,1: 0: 0	100: 0: 0
A^0_2	0	20	3	5	0	71,4: 10,7: 17,9: 0	37,5: 62,5: 0
A^0_3	0	20	0	0	10	66,7: 0: 0: 33,3	0: 0: 100
T_2	20	0	0	0	0	100: 0: 0: 0	-
A_1	20	0	6	0	0	76,9: 23,1: 0:0	100: 0: 0
A_2	20	0	3	5	0	71,4: 10,7: 17,9: 0	37,5 : 62,5 : 0
A_3	20	0	0	0	10	66,7: 0: 0: 33,3	0: 0: 100
A_4	16	0	13,3	0	0	54,5: 45,5: 0: 0	100: 0: 0
A_5	16	0	10	10	0	44,4: 27,8: 27,8: 0	50: 50: 0
A_6	10	0	10	10	0	33,3: 33,3 : 33,3 :0	50: 50: 0

- Synthèse de compositions carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides C_0, C_{T1} à C_{T5} et C_1 à C_6

[0107] Une composition témoin C_0 est obtenue à partir d'un gazole moteur GOM 4 additivé avec 300 ppm massique d'un additif de filtrabilité additionnel qui est un mélange de copolymères d'éthylène/vinyl acétate (EVA) en solution à 70% en masse dans un solvant aromatique Solvesso 150, noté EVA1, commercialisé par la société Total Additifs & Carburants Spéciaux sous la dénomination CP7870C.

[0108] Des compositions carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides C_1 à C_6 ainsi que cinq compositions témoins C_{T1} et C_{T5} sont obtenues à partir d'un gazole moteur GOM 4 ou 5 additivé avec 300 ppm massique de l'additif

de filtrabilité additionnel EVA1 et une composition d'additifs choisie parmi T_1, T_2, A^0_1, A^0_2, A^0_3, ou A_1 à A_6.

[0109] Chaque composition d'additifs T_1, T_2, A^0_1, A^0_2, A^0_3, ou A_1 à A_6 est incorporée dans le gazole moteur GOM 4 ou 5 dans une quantité de 150 ppm massique. Les caractéristiques des gazoles moteur GOM 4 et 5 sont reportées dans le tableau 8 suivant :

Tableau 8

GOM		GOM 4	GOM 5
TLF (°C) NF EN 116		-8	-8
PTR (°C) NF EN 23015		-7	-7
MV15 (kg/m^3) NF EN ISO12185		835.6	840.4
Teneur en soufre (mg/kg)		10	10
monoaromatiques		12	14,3
diaromatiques		1,2	2,7
triaromatiques		0,3	0,2
polyaromatiques		0,1	0,03
Total n-paraffines (%m/m)		13,6	11,9
Distribution des n-paraffines	< nC_{13} (%m/m)	4,8	3,9
	nC_{13}-nC_{17} (%m/m)	5,7	4,7
	nC_{18}-nC_{23} (%m/m)	2,7	3
	> nC_{13} (%m/m)	0,4	0,3
Teneur en EMHV (%vol)		7	7

- Tests de sédimentation ARAL

[0110] On évalue les propriétés d'anti-sédimentation des compositions d'additifs pour chacune de compositions carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides C_1 à C_6 ainsi que pour les six compositions témoins C_0, C_{T1} à C_{T5}, selon un essai de sédimentation ARAL identique à celui de l'exemple 2.

[0111] Les résultats des tests ARAL sont répertoriés dans le tableau 9 suivant :

Tableau 9

Réf.	Composition d'additifs	Réf. GOM	Volume de sédiments (en mL pour 500 mL d'échantillon)	Cotation visuelle	Mesure TLF (°C) NF EN 116		Mesure PTR (°C) NF EN 23015	
					Avant	Après	Avant	Après
$C_{0témoin\ EVA\ seul}$		GOM 4	150	clair avec sédiments	-21	-16	-8	0

(suite)

Réf.	Composition d'additifs	Réf. GOM	Volume de sédiments (en mL pour 500 mL d'échantillon)	Cotation visuelle	Mesure TLF (°C) NF EN 116		Mesure PTR (°C) NF EN 23015	
					Avant	Après	Avant	Après
C_{T1}	T_1	GOM 4	160	clair avec sédiments	-20	-16	-8	-2
C_{T2}	$A^0{}_1$	GOM 4	80	clair avec sédiments	-24	-18	-7	-3
C_{T3}	$A^0{}_2$	GOM 4	60	clair avec sédiments	-27	-15	-8	-1
C_{T4}	$A^0{}_3$	GOM 4	90	clair avec sédiments	-28	-17	-8	-1
C_{T5}	T_2	GOM 4	25	Trouble	-25	-27	-8	-7
C_1	A_1	GOM 4	< 10	Trouble homogène	-30	-29	-7	-8
C_2	A_2	GOM 4	< 10	Trouble homogène	-28	-28	-8	-8
C_3	A_3	GOM 5	< 10	Trouble homogène	-29	-29	-8	-8
C_4	A_4	GOM 5	< 10	Trouble homogène	-28	-28	-7	-8
C_5	A_5	GOM 5	< 10	Trouble homogène	-28	-28	-8	-8
C_6	A_6	GOM 5	< 10	Trouble homogène	-29	-29	-8	-8

[0112] Le test sur la composition témoin C_0 permet d'évaluer l'effet sur la sédimentation et la TLF de l'additif de filtrabilité additionnel EVA1 seul. Le test sur la composition témoin C_{T5} permet d'évaluer l'effet sur la sédimentation et la TLF de l'additif de filtrabilité additionnel EVA1 en combinaison avec une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée (Résine 2C) comparativement au test sur la composition témoin C_{T1} réalisée avec la résine non modifiée (Résine 1). Les tests des compositions témoins C_1 à C_6 permettent d'évaluer l'effet sur la sédimentation et la TLF de l'additif de filtrabilité additionnel EVA1 en combinaison avec une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée (Résine 2C) formulée avec les additifs de filtrabilité PA, TP et/ou SA comparativement aux tests des compositions témoins C_{T2} à C_{T4}, réalisées avec la résine non modifiée (Résine 1).

[0113] On constate que les compositions C_1 à C_6 ont une TLF plus basse et des propriétés d'anti-sédimentation améliorées comparativement aux compositions C_0, C_{T1} et C_{T5}. On observe un effet combiné sur la TLF et les performances en anti-sédimentation, avec une TLF atteignant jusqu'à -30°C (C_1), un écart de TLF et/ou PTR avant / après sédimentation de 0 ou 1°C maximum.

[0114] L'addition de l'additif de filtrabilité, PA, TP ou SA à la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée (Résine 2C) permet de baisser la TLF d'environ 5°C supplémentaire par rapport à la TLF de la composition C_{T5}, sans affecter les performances en anti-sédimentation apportées par la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée (Résine 2C).

[0115] On observe donc un effet booster de TLF conjointement à une amélioration des propriétés d'anti-sédimentation lorsque l'on utilise les compositions d'additifs A_1 à A_6 selon l'invention dans un carburant ou un combustible liquide hydrocarboné contenant l'EVA1.

Revendications

1. Composition d'additifs comprenant :

• au moins une résine alkylphénol-aldéhyde modifiée susceptible d'être obtenue par réaction de Mannich d'une résine de condensation alkylphénol-aldéhyde

◦ avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone;
◦ et au moins un composé hydrocarboné ayant au moins un groupement alkylmonoamine ou alkylpolyamine (alkylamine), ayant entre 4 et 30 atomes de carbone,

ladite résine de condensation alkylphénol-aldéhyde étant elle-même susceptible d'être obtenue par condensation

◦ d'au moins un alkylphénol substitué par au moins un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence un monoalkylphénol,
◦ avec au moins un aldéhyde et/ou une cétone ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et

• au moins un additif de filtrabilité choisi parmi :

◦ les homopolymères de (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{40}, de préférence les polyacrylates d'alkyle en C_8 à C_{24},
◦ les sels d'ammonium de mono ou polyacide carboxylique comprenant au moins une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée et ayant entre 4 et 30 atomes de carbone.

2. Composition d'additifs selon la revendication 1, comprenant :

• au moins la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée,
• au moins un premier additif de filtrabilité choisi parmi les homopolymères de (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_{40}, de préférence les polyacrylates d'alkyle en C_8 à C_{24} et,
• au moins un second additif de filtrabilité choisi parmi :

◦ les terpolymères de (méth)acrylate d'alkyle en C_4 à C_{22}, d'alpha-oléfine en C_{20} à C_{24} et de maléimide N-substitué par une chaine hydrocarbonée ayant entre 4 et 30 atomes de carbone,
◦ les sels d'ammonium de mono ou polyacide carboxylique comprenant au moins une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée et ayant entre 4 et 30 atomes de carbone.

3. Composition d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans laquelle les sels d'ammonium sont des sels d'ammonium de mono ou polyacide carboxylique comprenant au moins une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, ayant entre 4 et 30 atomes de carbone et, d'amine grasse et/ou d'amine grasse éthoxylée.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins un alkylphénol substitué en para, de préférence à partir du p-nonylphénol.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins un aldéhyde et/ou une cétone choisi parmi le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde, le 2-éthyl hexanal, le benzaldéhyde, l'acétone, et de préférence à partir d'au moins le formaldéhyde.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins une alkylamine ayant au moins un groupement amine primaire, et avantageusement au moins un composé dont tous leurs groupements amine sont des amines primaires.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée est susceptible d'être obtenue à partir de p-nonylphénol, de formaldéhyde et d'au moins un composé hydrocarboné ayant au moins un groupement alkylmonoamine ou alkylpolyamine.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la résine alkylphénol-aldéhyde modifiée

est susceptible d'être obtenue à partir d'au moins une alkylamine à chaîne grasse ou d'un mélange d'alkylamines à chaîne grasse, et de préférence d'alkylamine(s) ayant un nombre d'atomes de carbone entre 12 et 24, de préférence entre 12 et 22.

9. Composition d'additifs selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant en plus au moins un additif de filtrabilité additionnel choisi parmi les copolymères et les terpolymères d'éthylène et d'ester vinylique et/ou d'ester acrylique (EVA et/ou EVP), de préférence parmi les copolymères d'éthylène et d'ester vinylique (EVA).

10. Utilisation d'une composition d'additifs telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans un carburant ou un combustible liquide hydrocarboné pour améliorer les propriétés à froid, en particulier pour diminuer la température de filtrabilité (TLF) mesurée selon la norme NF EN 116, sans affecter l'efficacité de la résine alkyl-phénol-aldéhyde modifiée sur la dispersion et/ou la sédimentation des paraffines.

11. Utilisation selon la revendication 10, pour diminuer à la fois la température limite de filtrabilité et la dispersion de paraffines et/ou limiter la sédimentation des paraffines dans les carburants et combustibles liquides hydrocarbonés.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, dans laquelle les carburants et/ou combustibles ont un domaine d'ébullition allant de 120 à 500°C, de préférence 140 à 400°C, et avantageusement, sont choisis parmi les carburants jet, les gazoles, les carburants diesel, le fioul domestique et le fioul lourd.

13. Composition de carburants ou combustibles hydrocarbonés liquides dont la plage de températures d'ébullition est majoritairement comprise entre 100 et 500°C comprenant :

- une proportion majoritaire de composés hydrocarbonés et/ou d'huiles végétales et/ou animales et/ou leurs esters d'huiles et/ou des biodiesels d'origine animale et/ou végétale, et
- une proportion minoritaire, comprise entre 5 et 5 000 ppm massique, d'au moins une composition telle que définie dans l'une des revendications 1 à 9.

Patentansprüche

1. Additivzusammensetzung, umfassend:

- mindestens ein modifiziertes Alkylphenol-Aldehydharz, das durch Mannich-Reaktion eines Alkylphenol-Aldehyd-Kondensationsharzes
  - ◦ mit mindestens einem Aldehyd und/oder einem Keton mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;
  - ◦ und mindestens einer Kohlenwasserstoffverbindung mit mindestens einer Alkylmonoamin- oder Alkylpolyamin-Gruppe (Alkylamingruppe), die zwischen 4 und 30 Kohlenstoffe aufweist,

  erhalten werden kann,
  wobei das Alkylphenolaldehyd-Kondensationsharz selbst durch Kondensation
  - ◦ mindestens eines Alkylphenols, das mit mindestens einer linearen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise einem Monoalkylphenol, substituiert ist,
  - ◦ mit mindestens einem Aldehyd und/oder einem Keton mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

  erhalten werden kann, und
- mindestens einem Filtrierbarkeitsadditiv, ausgewählt aus:
  - ◦ den Homopolymeren von C_1- bis C_{40}-Alkyl(meth)acrylat, vorzugsweise C_8- bis C_{24}-Alkylpolyacrylaten,
  - ◦ den Ammoniumsalzen von Mono- oder Polycarbonsäuren, die mindestens eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette umfassen und zwischen 4 und 30 Kohlenstoffatome aufweisen.

2. Additivzusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend:

- mindestens das modifizierte Alkylphenol-Aldehydharz,
- mindestens ein erstes Filtrierbarkeitsadditiv, ausgewählt aus den Homopolymeren von C_1- bis C_{40}-Alkyl (meth) acrylat, vorzugsweise C_8- bis C_{24}-Alkylpolyacrylaten und
- mindestens ein zweites Filtrierbarkeitsadditiv, ausgewählt aus:

  ◦ den Terpolymeren von C_4- bis C_{22}-Alkyl (meth) acrylat, C_{20}- bis C_{24}-alpha-Olefin und Maleimid, das mit einer Kohlenwasserstoffkette, die zwischen 4 und 30 Kohlenstoffatome aufweist, N-substituiert ist,
  ◦ den Ammoniumsalzen von Mono- oder Polycarbonsäuren, die mindestens eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette umfassen und zwischen 4 und 30 Kohlenstoffatome aufweisen.

3. Additivzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei die Ammoniumsalze Ammoniumsalze von Mono- oder Polycarbonsäuren sind, die mindestens eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette umfassen, die zwischen 4 und 30 Kohlenstoffatome aufweist, und von einem Fettamin und/oder einem ethoxylierten Fettamin.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das modifizierte Alkylphenol-Aldehydharz aus mindestens einem in para-Position substituierten Alkylphenol, vorzugsweise aus p-Nonylphenol, erhalten werden kann.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das modifizierte Alkylphenol-Aldehydharz aus mindestens einem Aldehyd und/oder einem Keton, ausgewählt aus Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, 2-Ethylhexanal, Benzaldehyd, Aceton, und vorzugsweise aus mindestens Formaldehyd erhalten werden kann.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das modifizierte Alkylphenol-Aldehydharz aus mindestens einem Alkylamin mit mindestens einer primären Amingruppe und vorteilhafterweise mindestens einer Verbindung, bei der alle Amingruppen primäre Amine sind, erhalten werden kann.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das modifizierte Alkylphenol-Aldehydharz aus p-Nonylphenol, Formaldehyd und mindestens einer Kohlenwasserstoffverbindung, die mindestens eine Alkylmonoamin- oder Alkylpolyamingruppe aufweist, erhalten werden kann.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das modifizierte Alkylphenol-Aldehydharz aus mindestens einem Alkylamin mit einer Fettkette oder einer Mischung von Alkylaminen mit einer Fettkette und vorzugsweise von Alkylamin(en), die eine Anzahl an Kohlenstoffatome zwischen 12 und 24, vorzugsweise zwischen 12 und 22 aufweisen, erhalten werden kann.

9. Additivzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, umfassend zusätzlich mindestens ein zusätzliches Filtrierbarkeitsadditiv, ausgewählt aus den Ethylen-Vinylester- und/oder Ethylen-Acrylester-Copolymeren und -Terpolymeren (EVA und/oder EVP), vorzugsweise aus den Ethylen- und Vinylester-Copolymeren (EVA).

10. Verwendung einer Additivzusammensetzung wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert, in einem flüssigen Kohlenwasserstoff-Treibstoff oder - Brennstoff, um die Kälteeigenschaften zu verbessern, insbesondere um die Filtrierbarkeitstemperatur (TLF), gemessen gemäß der Norm NF EN 116, zu verringern ohne die Wirksamkeit des modifizierten Alkylphenol-Aldehydharzes hinsichtlich der Dispersion und/oder der Absetzung der Paraffine zu beeinträchtigen.

11. Verwendung nach Anspruch 10, um gleichzeitig den Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit und die Dispersion von Paraffinen zu verringern und/oder die Absetzung der Paraffine in den flüssigen Kohlenwasserstoff-Treibstoffen und -Brennstoffen zu begrenzen.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 und 11, wobei die Treibstoffe und/oder Brennstoffe einen Siedebereich von 120 bis 500 °C, vorzugsweise 140 bis 400 °C, aufweisen und vorteilhafterweise ausgewählt sind aus Düsentreibstoffen, Gasölen, Diesel-Treibstoffen, Haushaltsbrennstoff und Schweröl.

13. Zusammensetzung von flüssigen Kohlenwasserstoff-Treibstoffen oder -Brennstoffen, deren Siedetemperaturbereich hauptsächlich zwischen 100 und 500 °C liegt, umfassend:

- einen Hauptanteil an Kohlenwasserstoffverbindungen und/oder pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder deren Ölestern und/oder Biodiesel tierischen und/oder pflanzlichen Ursprungs und
- einen kleineren Anteil, der zwischen 5 und 5.000 ppmw umfasst, mindestens einer Zusammensetzung wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert.

Claims

1. Additive composition, comprising:

• at least one modified alkylphenol/aldehyde resin obtainable by a Mannich reaction of an alkylphenol/aldehyde condensation resin

◦ with at least one aldehyde and/or one ketone having from 1 to 8 carbon atoms, preferably from 1 to 4 carbon atoms;
◦ and at least one hydrocarbon compound having at least one alkylmonoamine or alkylpolyamine (alkylamine) group, having between 4 and 30 carbon atoms,

the said alkylphenol/aldehyde condensation resin being itself obtainable by condensation

◦ of at least one alkylphenol substituted by at least one linear or branched alkyl group having from 1 to 30 carbon atoms, preferably a monoalkylphenol,
◦ with at least one aldehyde and/or one ketone having from 1 to 8 carbon atoms, preferably from 1 to 4 carbon atoms, and

• at least one filterability additive chosen from:

◦ C_1 to C_{40} alkyl (meth)acrylate homopolymers, preferably poly(C_8 to C_{24} alkyl acrylate)s,
◦ ammonium salts of mono- or polycarboxylic acid comprising at least one saturated or unsaturated and linear or branched hydrocarbon chain having between 4 and 30 carbon atoms.

2. Additive composition according to Claim 1, comprising:

• at least the modified alkylphenol/aldehyde resin,
• at least one first filterability additive chosen from C_1 to C_{40} alkyl(meth)acrylate homopolymers, preferably poly(C_8 to C_{24} alkyl acrylate)s, and
• at least one second filterability additive chosen from:

◦ terpolymers of C_4 to C_{22} alkyl (meth) acrylate, of C_{20} to C_{24} α-olefin and of maleimide N-substituted by a hydrocarbon chain having between 4 and 30 carbon atoms,
◦ ammonium salts of mono- or polycarboxylic acid comprising at least one saturated or unsaturated and linear or branched hydrocarbon chain having between 4 and 30 carbon atoms.

3. Additive composition according to either one of Claims 1 and 2, wherein the ammonium salts are ammonium salts of mono- or polycarboxylic acid comprising at least one saturated or unsaturated and linear or branched hydrocarbon chain having between 4 and 30 carbon atoms and of fatty amine and/or of ethoxylated fatty amine.

4. Composition according to any one of Claims 1 to 3, wherein the modified alkylphenol/aldehyde resin is obtainable from at least one para-substituted alkylphenol, preferably from p-nonylphenol.

5. Composition according to any one of Claims 1 to 4, wherein the modified alkylphenol/aldehyde resin is obtainable from at least one aldehyde and/or one ketone chosen from formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, butyraldehyde, 2-ethylhexanal, benzaldehyde or acetone and preferably from at least formaldehyde.

6. Composition according to any one of Claims 1 to 5, wherein the modified alkylphenol/aldehyde resin is obtainable from at least one alkylamine having at least one primary amine group, and advantageously at least one compound, all the amine groups of which are primary amines.

7. Composition according to any one of Claims 1 to 6, wherein the modified alkylphenol/aldehyde resin is obtainable from p-nonylphenol, formaldehyde and at least one hydrocarbon compound having at least one alkylmonoamine or alkylpolyamine group.

8. Composition according to any one of Claims 1 to 7, wherein the modified alkylphenol/aldehyde resin is obtainable from at least one alkylamine having a fatty chain or from a mixture of alkylamines having a fatty chain, and preferably from alkylamine(s) having a number of carbon atoms between 12 and 24, preferably between 12 and 22.

9. Additive composition according to any one of Claims 1 to 8, additionally comprising at least one additional filterability additive chosen from copolymers and terpolymers of ethylene and of vinyl ester and/or of acrylic ester (EVA and/or EVP), preferably from copolymers of ethylene and of vinyl ester (EVA).

10. Use of an additive composition as defined in any one of Claims 1 to 9, in a liquid hydrocarbon motor fuel or fuel for improving the cold properties, in particular for reducing the cold filter-plugging point (CFPP) measured according to Standard NF EN 116, without affecting the effectiveness of the modified alkylphenol/aldehyde resin with regard to the dispersion and/or the sedimentation of the paraffins.

11. Use according to Claim 10, for reducing both the cold filter-plugging point and the dispersion of paraffins and/or limiting the sedimentation of paraffins in liquid hydrocarbon motor fuels and fuels.

12. Use according to either one of Claims 10 and 11, wherein the motor fuels and/or fuels have a boiling range extending from 120 to 500°C, preferably 140 to 400°C, and are advantageously chosen from jet fuels, gas oils, diesel fuels, furnace fuel oil and heavy fuel oil.

13. Composition of liquid hydrocarbon motor fuels or fuels, the boiling point range of which is predominantly between 100 and 500°C, comprising:

- a major proportion of hydrocarbon compounds and/or of vegetable and/or animal oils and/or ester oils thereof and/or biodiesels of animal and/or vegetable origin, and
- a minor proportion, of between 5 and 5000 ppm by weight, of at least one composition as defined in one of Claims 1 to 9.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 311452 A **[0005]**
- EP 0857776 A **[0005]**
- EP 1584673 A **[0005]**
- EP 1767610 A **[0006]**
- FR 201061193 **[0007] [0009] [0066]**
- FR IB2011055863 W **[0007] [0066]**
- WO 2011055863 W **[0009]**
- EP 0663000 A **[0057]**
- EP 0736590 A **[0057]**
- EP 0938535 A **[0057]**
- US 20120010112 A **[0057]**
- WO 2012004300 A **[0057]**
- EP 0680506 A **[0057]**
- EP 0860494 A **[0057]**
- WO 1998004656 A **[0057]**
- EP 0915944 A **[0057]**
- FR 2772783 **[0057]**
- FR 2772784 **[0057]**
- EP 0071513 A **[0057]**
- EP 0100248 A **[0057]**
- FR 2528051 **[0057]**
- FR 2528423 **[0057]**
- EP 0112195 A **[0057]**
- EP 172758 A **[0057]**
- EP 0271385 A **[0057]**
- EP 0291367 A **[0057]**
- EP 0261959 A **[0057]**
- EP 0593331 A **[0057]**
- EP 0674689 A **[0057]**
- EP 0327423 A **[0057]**
- EP 0512889 A **[0057]**
- EP 0832172 A **[0057]**
- US 20050223631 A **[0057]**
- US 5998530 A **[0057]**
- WO 1993014178 A **[0057]**
- EP 0573490 A **[0057]**
- EP 1692196 A **[0069]**
- WO 09106743 A **[0069]**
- WO 09106744 A **[0069]**
- EP 857776 A **[0090]**